ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

122. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1941

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Das Honorar für Originalabhandlungen beträgt je Druckbogen RM 32.—, jedoch werden nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen honoriert. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt; die Zeitschrift wird daher in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Jährlich erscheinen 3—4 Bände zum Preise von je RM 24.—; das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelne Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 122 **Inhaltsverzeichnis** Heft 9 u. 10

Originalabhandlungen

Seite

Kröner, W., Reischel, W., und **Höppner, W.,** Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte von Stärkehydrolysaten (mit 4 Abbildungen) 321

Enning, W., Gewichtsanalytische Bestimmung von Blei in regeneriertem bzw. benutztem Flugmotorenöl oder Autoöl 334

Niculescu, M., Der Einfluß der Borsäure auf die Caramelisierung der Zuckerarten 335

Kühnel Hagen, S., und **Salomonsen, E.** Die titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers bei Anwesenheit von viel Zinn sowie von Eisen und Zinn 344

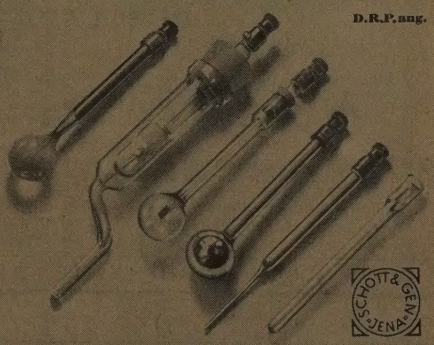
Fortsetzung III. Umschlagseite

Jena^er Glaselektroden

für p_H-Messung und potentiometrische Titration

in hochohmiger Ausführung zur Verwendung mit Röhrenvoltmetern oder Spiegelgalvanometern

in niederohmiger Ausführung aus hochleitendem Jena^er Sonderglas zur Verwendung mit normalen Kompensationsgeräten

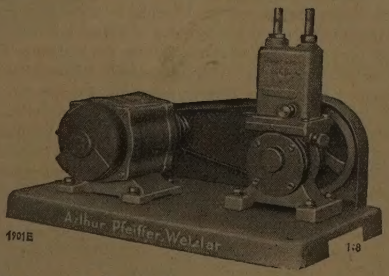


Bitte Druckschriften anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum u. Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Soeben erschien:

KOLORIMETRISCHE ANALYSE

Mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie

Von **Dr. B. LANGE**, Berlin

XX, 446 Seiten mit 76 Abbild. u. 21 Tab. In Leinen gbd. RM. 15.—

Der Verfasser des Buches ist seit einem Jahrzehnt als Spezialist auf dem Gebiete lichtelektrischer Zellen und Apparate tätig und im In- und Ausland als Fachmann bekannt. Neben seinen eigenen Arbeiten sind in dem Buche alle neueren Veröffentlichungen über kolorimetrische Methoden sorgfältig und umfassend zusammengestellt.

Inhaltsübersicht.

I. Grundsätzliches und Apparatives. — II. Kolorimetrische Methoden anorganischer Stoffe. — III. Kolorimetrische Methoden organischer Stoffe. Organische Farbreaktionen. — IV. Kolorimetrische Methoden in der physikalischen Chemie. Wasserstoffionenkonzentration. — V. Kolorimetrische Bestimmungen in Medizin und Biologie. — VI. Kolorimetrische Bestimmungen in der Nahrungsmittelchemie.

Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE / BERLIN W 35

Die Edelmetalle und ihre Legierungen

Von

Professor Dr. **Ernst Raub**

Leiter des Forschungsinstituts und Probieramts für Edelmetalle Schwäb. Gmünd

(Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. Köster, Band 5)

Mit 153 Abbildungen. VI, 323 Seiten. 1940

RM 33.—; gebunden RM 34.50

Inhaltsübersicht:

Vorbemerkung. — **Silber.** Physikalische Eigenschaften. Chemische Eigenschaften. Folgen der Kaltverformung. Die Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung. — **Gold.** Physikalische Eigenschaften. Chemische Eigenschaften. Folgen der Kaltbearbeitung. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung. — **Platinmetalle.** Physikalische Eigenschaften. Chemische Eigenschaften. Folgen der Kaltverformung. Erholung von den Folgen der Kaltbearbeitung. Schmelzen und Verarbeitung der Platinmetalle. — **Die Legierungen des Silbers.** Reinheitsgrad des Silbers. Die binären Legierungen des Silbers. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Silbers. — **Die Legierungen des Goldes.** Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen des Goldes. Die binären Legierungen des Goldes. Die Drei- und Mehrstofflegierungen des Goldes. — **Die Legierungen der Platinmetalle.** Reinheitsgrad und schädliche Verunreinigungen. Legierungen innerhalb der Reihe der Platinmetalle. Die binären Legierungen von Platin und Palladium mit den Metallen der 1. Nebengruppe des periodischen Systems. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Metallen der 2. bis 7. Gruppe des periodischen Systems. Die Legierungen der Platinmetalle mit den Eisenmetallen. Die Legierungen der Platinmetalle mit drei und mehr Stoffen. — **Edelmetalle und Gase.** Silber. Gold. Platinmetalle und Gase. — Namenverzeichnis. — Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG, BERLIN

Rosenthal
Laboratoriums-
PORZELLANE

Der fortschrittliche Chemiker verwendet sie mit Vorliebe

Zu haben in allen Fachgeschäften Preisliste auf Wunsch

ROSENTHAL-PORZELLAN
Aktiengesellschaft · Abt. C · Marktredwitz / Bayr. Ostm.

Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie

Von

Alwin Mittasch

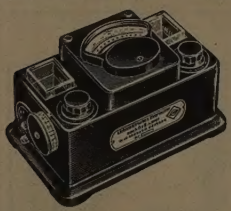
Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landwirtschaft e. h., Heidelberg

VIII, 139 Seiten. 1939.

RM 6.60

SPRINGER-VERLAG, BERLIN

Lichtelektrisches Kolorimeter



Völlig objektiv.

Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar.

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterliste.

DR. B. LANGE

Spezialfabrik
lichtelektrischer Zellen und Apparate

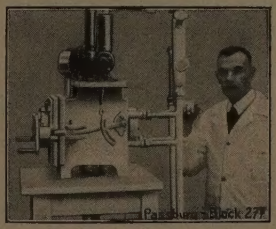
Preis kompl. RM. 350.– **Berlin-Zehlendorf-W,** Hermannstraße 14/18

Verdampfer · Kolloidmühlen · Extrakteure · Vakuum-Trockner

Emil Paßburg und Berthold Polack

PB 80

Gesellschaft m. b. H., Berlin-Dahlem



Labor-Vakuum-Trockenschrank

Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Abteilung Unterricht.

Private Fachschule für die Ausbildung von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen.

Der durch Ministerialerlaß vom 19. März 1931 genehmigte Lehrplan der Fachschule sieht ein zweijähriges Studium vor; das Bestehen der unter staatlicher Aufsicht stattfindenden Abschlußprüfung verleiht die Berechtigung zur Berufsbezeichnung „Chemotechniker(in)". Das Sommersemester beginnt am 24. April, das Wintersemester am 15. Oktober.

Ferienkurse für Hochschulstudierende.

Diese Kurse ermöglichen sowohl die Einführung in bestimmte Gebiete der analytischen und präparativen Chemie als auch die Fortführung anderwärts begonnener Arbeiten. Sie finden statt in der Zeit vom 16. März bis 20. April und vom 25. August bis 10. Oktober.

Sonderkurse in analytischer Chemie.

Die Kurse bezwecken, auch denjenigen Interessenten, die sich nicht in einer fest umrissenen chemischen Berufsausbildung befinden, die Möglichkeit zu einer Einführung in die Chemie, insbesondere in die analytische Chemie, im Rahmen der Ausstattung des Laboratoriums zu geben. Der Eintritt kann jederzeit erfolgen, soweit Arbeitsplätze vorhanden sind und das Ausbildungsziel ein derartiges Vorgehen zuläßt. Darüber hinaus finden erfahrene Chemiker Gelegenheit zur Vornahme selbständiger wissenschaftlicher und technischer Untersuchungen. Das Laboratorium hat die Berechtigung zur praktischen Ausbildung von Nahrungsmittelchemikern für die Hauptprüfung.

Ausführliche Drucksachen über alle Unterrichtsmöglichkeiten des Laboratoriums sowie das Vorlesungsverzeichnis werden Interessenten gern unentgeltlich übersandt.

Wiesbaden, im August 1941. **Professor Dr. R. Fresenius.**

Georg Franz Merck

Schüler Liebigs und Sohn des Gründers der

Chemischen Fabrik E. Merck
Darmstadt

entdeckte 1848 in den Rückständen der Morphiumfabrikation das Alkaloid Papaverin. Dieser Wirkstoff ist nach dem Morphium u. Codeïn eines der wichtigsten arzneilich verwendeten Alkaloide geworden.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

4/2A

Mikrochemisches Institut
Techn. Hochschule
München

Beziehungen zwischen Trockensubstanz, Refraktion und Dichte von Stärkehydrolysaten.

Von

Waldemar Kröner, Wolfgang Reischel und Wilhelm Höppner.

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut für Stärkefabrikation, Berlin.

[Eingegangen am 28. Juli 1941.]

Die Stärkezuckerindustrie bringt als Haupterzeugnisse Stärkesirup, Stärkezucker und reine Dextrose auf den Markt. Während die beiden letzteren Produkte in fester Form gehandelt werden, sind die verschiedenen handelsüblichen Stärkesirupe zähflüssig.

Alle drei Erzeugnisse werden durch saure Hydrolyse der Stärke gewonnen, die verschieden weit geführt wird. Durch Krystallisierenlassen des so weit wie möglich verzuckerten, abgestumpften und gereinigten Hydrolysates gewinnt man die Dextrose. Dahingegen enthalten die Sirupe nach den Gütevorschriften der Hauptvereinigung der deutschen Kartoffelwirtschaft nur bis 53% reduzierende Substanz, die Stärkezucker 90% in Trockensubstanz. Beide sind also unvollständig verzuckert.

Die Stärkesirupe werden nun wieder mit verschiedenen Trockensubstanzgehalten gehandelt; ihre Charakterisierung erfolgt durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes, indem man die in der Rübenzuckerindustrie üblichen Tabellen von Mategczek und Scheibler zugrunde legt, wenn man auf Trockensubstanz umrechnen will.

Wir können nun beobachten, daß im Gegensatz zur Rübenzuckerindustrie weder genaue chemische Untersuchungen über den Mechanismus der technischen Stärkehydrolyse mit Säuren vorliegen, noch einheitliche Untersuchungsmethoden für Betriebskontrolle und Handel verbindlich erklärt worden sind. Das gilt nicht zuletzt auch für die Grundlage jeder wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung der Stärkezuckerprobleme wie eines reellen Handels mit den Sirupen, nämlich der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes. Nur eine gesicherte Kenntnis des Trockensubstanzgehaltes von technischen Stärkezuckersäften und fertigen Sirupen erlaubt eine Kontrolle der Zwischenprodukte, insbesondere die Beurteilung der Verdampferleistung, eine Berechnung der Betriebsausbeuten und einen Schutz des Abnehmers vor Übervorteilung. Darüber hinaus ist auch die vollständige Aufklärung der bei der technischen Stärkeverzuckerung verlaufenden Umsetzungen an die Kenntnis der Trockensubstanz gebunden.

In der Abbildung 49 finden wir nun weiter die aus Literaturangaben gezeichneten analogen Kurven für Refraktion und Konzentration von Glycerin (4) und Rohrzuckerlösungen (5), die einen ganz ähnlichen Verlauf haben.

Dasselbe gilt für Lösungen von Dextrose, Maltose und Dextrin, welch letzteres aus Stärkesirup durch Fällung mit Alkohol und Reinigung durch Umfällung gewonnen war. Die gemessenen Werte streuen beim Dextrin stärker als bei den anderen von uns untersuchten Stoffen, da die Wasserbestimmung nicht mit so großer Genauigkeit möglich ist, worauf W. Kröner, W. Reischel und G. Bögel (6) schon hingewiesen haben.

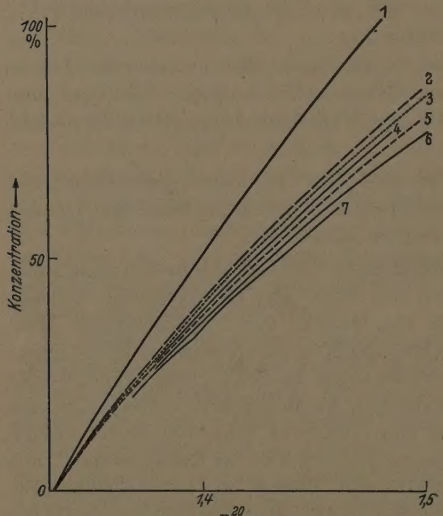


Abb. 49.

1. Glycerin
2. Dextrose
3. Saccharose
4. Maltosesirup
5. Maltose
6. Sirupe und Verdünnungen
7. Dextrin.

Insgesamt wurden etwa 60 Sirupe aus zwei Kampagnen und 25 Dünnsäfte fast aller Fabriken des großdeutschen Wirtschaftsraumes untersucht. Die Erzeugnisse der einzelnen Fabriken lassen dabei eine recht gute Übereinstimmung erkennen. Das ist deshalb auffällig, da nebenKartoffelstärkesirupen auch solche aus Getreidestärke vorlagen. Außerdem arbeiten die Fabriken nach verschiedenen Verfahren. Die meisten hydrolysieren mit Salzsäure, andere mit Schwefelsäure. In letzterem Fall ist der Aschengehalt des Sirups wesentlich geringer, da die Schwefelsäure mit Kalk entfernt wird (3). Die gemessenen Werte liegen jedoch bei sämtlichen handelsüblichen Sirupen innerhalb der Meßfehler. Somit ist also die Möglichkeit, die Trockensubstanz von handelsüblichen Stärkesirupen refraktometrisch zu bestimmen, eindeutig gegeben.

Da nun aber die Methode auch für die Zwischenerzeugnisse, wie z. B. Dünnsäfte, Gültigkeit haben sollte, haben wir fabrikmäßig gewonnene Dünnsäfte im Laboratorium durch Vakuumverdampfung verschieden weit konzentriert und die Trockensubstanz und Refraktion in der üblichen Weise bestimmt. Überraschenderweise stellte sich dabei eindeutig heraus, daß Sirupverdünnungen und so gewonnene Dünnsaftkonzentrate gleicher Konzentration verschiedene Brechungswerte aufweisen. Die Dünnsaft-

konzentrate haben die höhere Refraktion. In Abb. 50 sind die Wertpaare für jede Versuchsreihe dargestellt. Die Kurven vereinigen sich bei den höheren Trockensubstanzwerten.

Bei der Suche nach der Ursache dieser Abweichungen ist zunächst zu bedenken, daß unsere Dünnsaftkonzentrate nicht etwa den Konzentrationsstufen der Technik entsprachen, die zum fertigen Sirup führen. Denn im Fabrikbetriebe findet eine Reinigung der in der Vorverdampfung erhaltenen Konzentrate durch Knochen- oder Aktivkohle statt. Erst dann werden die „Dicksäfte" auf die handelsübliche Konzentration gebracht. Wir müssen uns eine Aufklärung dieser Unterschiede für eine weitere Untersuchung vorbehalten; Vorversuche ergaben, daß die niedrigeren Refraktionen der Sirupe und ihrer Verdünnungen nicht etwa durch Verdampfung einer höherbrechenden Substanz während der Vakuumeindampfung verursacht werden. Die Destillate geben nur schwache Farbreaktionen mit mehrwertigen Phenolen in salzsaurer Lösung, und es ist gleichgültig für den Brechungswert eines verdünnten Dünnsaftkonzentrates, ob man die Verdünnung mit destilliertem Wasser oder mit der gleichen Menge des Dünnsaftdestillates vorgenommen hat. So bleibt noch die Möglichkeit, daß beim Eindampfen chemische Umlagerungen eintreten oder beim Entfärben der Dicksäfte mit Kohle höherbrechende Substanzen entfernt werden, und daß diese Vorgänge die Refraktion der Sirupe verringern. Wir erwähnen dies hier ausdrücklich, weil wir damit einen wertvollen Fingerzeig für unsere Studien über den Mechanismus der technischen Stärkezuckerherstellung gewonnen haben.

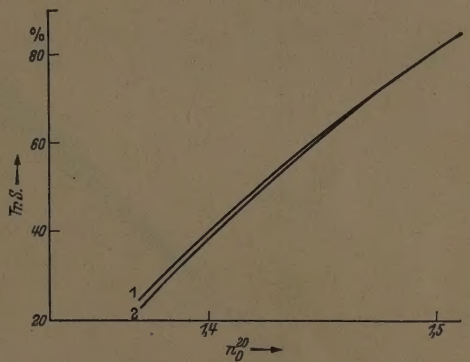


Abb. 50.
1. Sirupe und Verdünnungen
2. Dünnsäfte und Konzentrate.

Man erkennt nun weiter aus Abb. 49 (S. 324), daß die verschiedenen Zuckerarten verschiedene Refraktionen haben. Es ergeben sich bei gleicher Konzentration steigende Brechungswerte von Dextrose über Maltose zu Dextrin. Die Refraktionen der Sirupe und ihrer Verdünnungen liegen zwischen Maltose und Dextrin, während ein „Maltosesirup", der so genannt wird, weil er einen besonders hohen Gehalt an diesem Disaccharid haben soll, zwischen Dextrose und Maltose liegt. Nun haben aber handelsübliche Stärkesirupe einen verschiedenen Verzuckerungsgrad, der nach den

Normen zwischen 32 und 45% Dextrose in Substanz liegen darf und in praxi wohl noch etwas weiter schwankt. Es war also zu vermuten, daß auch der Verzuckerungsgrad den Brechungsindex beeinflussen würde. Das ist, wie aus Abb. 51 hervorgeht, auch der Fall. Sirupe von einem Verzuckerungsgrad (= Reduktion, berechnet als Dextrose, bezogen auf Trockensubstanz) über 80% weisen zwischen Dextrose und Maltose liegende Refraktionswerte auf, handelsübliche Sirupe und solche geringeren Verzuckerungsgrades liegen in den Refraktionswerten tiefer als Maltose. Die nach den Geschäftsbedingungen zugelassene Spanne im Verzuckerungsgrad beeinflußt die Genauigkeit der Trockensubstanzbestimmungen von Sirupen mit dem Refraktometer nicht wesentlich.

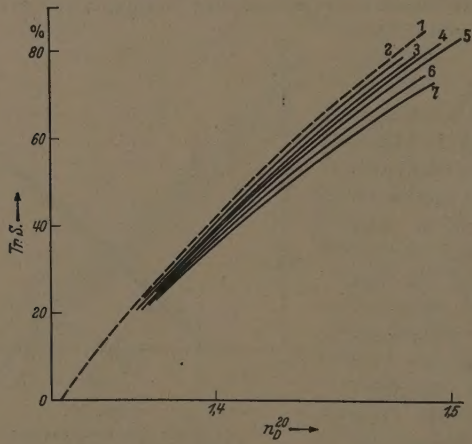


Abb. 51.

1. Dextrose
2. Sirup, Verzuckerungsgrad 87,1%
3. Techn. Stärkezuckersaft, Verzuckerungsgrad 82,4%
4. Maltose
5. Sirupe und Verdünnungen
6. Sirupe, Verzuckerungsgrad 38,2%
7. Sirupe, Verzuckerungsgrad 24,4%.

Wir haben nun außer der Refraktion noch die Dichte der Sirupe und ihrer Verdünnungen über den ganzen oben angegebenen Konzentrationsbereich untersucht, da die bisher benutzten Tabellen nach Einführung einer einheitlichen Trockensubstanz-Bestimmungsmethode nicht mehr den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Und zwar haben wir der Einfachheit halber die „Dichte" herangezogen ($= \frac{g}{ccm}$ bei 20° mit Messinggewichten in Luft von 1 Atmosphäre) (7). Die so erhaltenen Zahlen für die Dichte handelsüblicher Sirupe liegen um vier Einheiten der dritten Dezimale niedriger als die bislang üblichen Angaben für das spezifische Gewicht. Abb. 52 (S. 327) gibt den Verlauf der Kurve wieder.

Der Vorteil dieser Ausdrucksweise liegt in der Einfachheit gegenüber den alten Bezugsgrößen $d\frac{20}{4}$, $d\frac{20}{20}$, $d\frac{17,5}{4}$ usw. begründet.

Die folgende Gegenüberstellung zeigt die Änderungen gegenüber der alten Bezeichnungsweise.

Siruptype	Spezifisches Gewicht s $\frac{20}{20}$	Dichte
46 Bé	1,454	1,450
45 Bé	1,440	1,436
43 Bé	1,410	1,406

Wie schon Kröner und Kothe (3) ausgeführt haben, bleibt die endgültige Regelung, welcher Ausdruck angewendet werden soll, einer Anordnung durch die Hauptvereinigung der deutschen Kartoffelwirtschaft vorbehalten. Es sei aber darauf hingewiesen, daß mit Einführung der Refraktionswerte die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sehr in den Hintergrund treten wird. Die Refraktion kann in denkbar kürzester Zeit gemessen werden, während die Dichte des unverdünnten Sirups nur umständlich zu bestimmen ist. Gänzlich ungenau aber ist die Spindelung des verdünnten Sirups, da die aus den alten Tabellen entnommene Umrechnung nicht gültig ist. Die Bezeichnung durch Beaumégrade ist völlig zu verlassen.

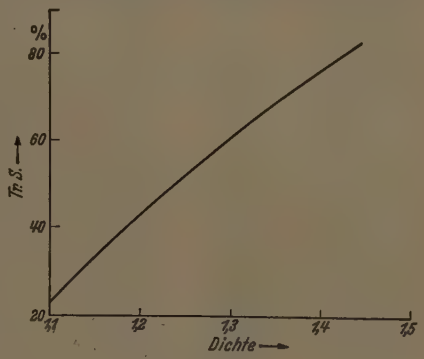


Abb. 52.

Die oben angeführten handelsüblichen Siruptypen würden sich zwischen folgenden Brechungszahlen zu bewegen haben:

I. n_D^{20} : 1,4890/1,4915 d : 1,404/1,410
II. n_D^{20} : 1,5018/1,5040 d : 1,434/1,440
III. n_D^{20} : 1,5078/1,5105 d : 1,448/1,454.

Für die praktische Ermittlung von Trockensubstanzgehalten aus den Refraktionswerten bzw. Dichten der Sirupe und Zuckerlösungen geben wir die folgenden Tabellen I—IV (S. 328—333). Diese wurden errechnet aus den durch ein Ausgleichsverfahren ermittelten Gleichungen, die die

Beziehungen zwischen Trockensubstanzmenge und Refraktion (bzw. Dichte) angeben.

Der aus den graphischen Darstellungen Abb. 49—52 (S. 324—327) ersichtliche Zusammenhang zwischen Trockensubstanzmenge C und Refraktion n läßt sich nämlich durch eine einfache empirische Gleichung darstellen (Entsprechendes gilt für die Dichte).

Tabelle I.

Refraktion und Trockensubstanz von Sirupen und Verdünnungen.

n_D^{20}	*g* Trockensubstanz in 100 *g* Sirup = %	n_D^{20}	*g* Trockensubstanz in 100 *g* Sirup = %	n_D^{20}	*g* Trockensubstanz in 100 *g* Sirup = %
1,3700	24,6	1,4785	73,6	1,4970	80,2
1,3750	27,1	1,4790	73,7	1,4975	80,4
1,3800	29,7	1,4795	73,9	1,4980	80,6
1,3850	32,2	1,4800	74,1	1,4985	80,7
1,3900	34,6	1,4805	74,3	1,4990	80,9
1,3950	37,1	1,4810	74,5	1,4995	81,1
1,4000	39,5	1,4815	74,7	1,5000	81,2
1,4050	41,8	1,4820	74,9	1,5005	81,4
1,4100	44,3	1,4825	75,1	1,5010	81,6
1,4150	46,7	1,4830	75,2	1,5015	81,7
1,4200	48,9	1,4835	75,4	1,5020	81,9
1,4250	51,3	1,4840	75,6	1,5025	82,1
1,4300	53,5	1,4845	75,8	1,5030	82,2
1,4350	55,7	1,4850	76,0	1,5035	82,4
1,4400	57,9	1,4855	76,1	1,5040	82,6
1,4450	60,1	1,4860	76,3	1,5045	82,7
1,4500	62,2	1,4865	76,5	1,5050	82,9
1,4550	64,3	1,4870	76,7	1,5055	83,1
1,4600	66,3	1,4875	76,9	1,5060	83,2
1,4650	68,3	1,4880	77,1	1,5065	83,4
1,4700	70,3	1,4885	77,2	1,5070	83,5
1,4705	70,5	1,4890	77,4	1,5075	83,7
1,4710	70,7	1,4895	77,6	1,5080	83,9
1,4715	70,9	1,4900	77,8	1,5085	84,0
1,4720	71,1	1,4905	78,0	1,5090	84,2
1,4725	71,3	1,4910	78,1	1,5095	84,4
1,4730	71,5	1,4915	78,3	1,5100	84,5
1,4735	71,7	1,4920	78,5	1,5105	84,7
1,4740	71,9	1,4925	78,7	1,5110	84,8
1,4745	72,0	1,4930	78,8	1,5115	85,0
1,4750	72,2	1,4935	79,0	1,5120	85,1
1,4755	72,4	1,4940	79,2	1,5125	85,3
1,4760	72,6	1,4945	79,4	1,5130	85,5
1,4765	72,8	1,4950	79,5	1,5135	85,6
1,4770	73,0	1,4955	79,7	1,5140	85,8
1,4775	73,2	1,4960	79,9	1,5145	85,9
1,4780	73,4	1,4965	80,0	1,5150	86,1

Tabelle II.

Refraktion und Trockensubstanz von Lösungen reiner Dextrose.

n_D^{20}	*g* Trockensubstanz in 100 *g* Lösung = %	Differenz	n_D^{20}	*g* Trockensubstanz in 100 *g* Lösung = %	Differenz
1,3360	2,02		1,3840	31,86	
		0,68			0,56
1,3370	2,70		1,3850	32,42	
		0,67			0,56
1,3380	3,37		1,3860	32,98	
		0,67			0,56
1,3390	4,05		1,3870	33,54	
		0,67			0,56
1,3400	4,72		1,3880	34,10	
		0,67			0,56
1,3410	5,39		1,3890	34,66	
		0,67			0,56
1,3420	6,06		1,3900	35,22	
		0,67			0,55
1,3430	6,73		1,3910	35,77	
		0,66			0,55
1,3440	7,39		1,3920	36,32	
		0,66			0,54
1,3450	8,05		1,3930	36,86	
		0,66			0,54
1,3460	8,71		1,3940	37,40	
		0,66			0,54
1,3470	9,37		1,3950	37,94	
		0,65			0,54
1,3480	10,02		1,3960	38,48	
		0,65			0,54
1,3490	10,67		1,3970	39,02	
		0,64			0,54
1,3500	11,31		1,3980	39,56	
		0,64			0,53
1,3510	11,95		1,3990	40,09	
		0,64			0,53
1,3520	12,59		1,4000	40,62	
		0,64			0,53
1,3530	13,23		1,4010	41,15	
		0,64			0,53
1,3540	13,87		1,4020	41,68	
		0,63			0,53
1,3550	14,50		1,4030	42,21	
		0,63			0,53
1,3560	15,13		1,4040	42,74	
		0,63			0,52
1,3570	15,76		1,4050	43,26	
		0,63			0,52
1,3580	16,39		1,4060	43,78	
		0,62			0,52
1,3590	17,01		1,4070	44,30	
		0,62			0,52
1,3600	17,63		1,4080	44,82	
		0,62			0,52
1,3610	18,25		1,4090	45,34	
		0,62			0,51
1,3620	18,87		1,4100	45,85	
		0,62			0,51
1,3630	19,49		1,4110	46,36	
		0,61			0,51
1,3640	20,10		1,4120	46,87	
		0,61			0,50
1,3650	20,71		1,4130	47,37	
		0,60			0,50
1,3660	21,31		1,4140	47,87	
		0,61			0,50
1,3670	21,92		1,4150	48,37	
		0,61			0,50
1,3680	22,53		1,4160	48,87	
		0,60			0,50
1,3690	23,13		1,4170	49,37	
		0,60			0,50
1,3700	23,73		1,4180	49,87	
		0,59			0,50
1,3710	24,32		1,4190	50,37	
		0,59			0,50
1,3720	24,91		1,4200	50,87	
		0,59			0,50
1,3730	25,50		1,4210	51,37	
		0,59			0,50
1,3740	26,09		1,4220	51,87	
		0,59			0,49
1,3750	26,68		1,4230	52,36	
		0,58			0,49
1,3760	27,26		1,4240	52,85	
		0,58			0,49
1,3770	27,84		1,4250	53,34	
		0,58			0,48
1,3780	28,42		1,4260	53,82	
		0,58			0,49
1,3790	29,00		1,4270	54,31	
		0,58			0,48
1,3800	29,58		1,4280	54,79	
		0,57			0,48
1,3810	30,15		1,4290	55,27	
		0,57			0,48
1,3820	30,72		1,4300	55,75	
		0,57			0,47
1,3830	31,29				
		0,57			

Tabelle II (Fortsetzung)

n_D^{20}	g Trockensubstanz in 100 g Lösung = %	Differenz	n_D^{20}	g Trockensubstanz in 100 g Lösung = %	Differenz
1,4310	56,22		1,4650	71,53	
		0,48			0,43
1,4320	56,70	0,47	1,4660	71,96	0,42
1,4330	57,17	0,47	1,4670	72,38	0,43
1,4340	57,64	0,47	1,4680	72,81	0,42
1,4350	58,11	0,47	1,4690	73,23	0,42
1,4360	58,58	0,47	1,4700	73,65	0,42
1,4370	59,05	0,47	1,4710	74,07	0,42
1,4380	59,52	0,46	1,4720	74,49	0,42
1,4390	59,98	0,46	1,4730	74,91	0,42
1,4400	60,44	0,46	1,4740	75,33	0,42
1,4410	60,90	0,46	1,4750	75,75	0,41
1,4420	61,36	0,46	1,4760	76,16	0,41
1,4430	61,82	0,46	1,4770	76,57	0,41
1,4440	62,28	0,45	1,4780	76,98	0,41
1,4450	62,73	0,45	1,4790	77,39	0,41
1,4460	63,18	0,45	1,4800	77,80	0,41
1,4470	63,63	0,45	1,4810	78,21	0,41
1,4480	64,08	0,45	1,4820	78,62	0,40
1,4490	64,53	0,45	1,4830	79,02	0,40
1,4500	64,98	0,45	1,4840	79,42	0,40
1,4510	65,43	0,45	1,4850	79,82	0,40
1,4520	65,88	0,44	1,4860	80,22	0,40
1,4530	66,32	0,44	1,4870	80,62	0,40
1,4540	66,76	0,44	1,4880	81,02	0,40
1,4550	67,20	0,44	1,4890	81,42	0,40
1,4560	67,64	0,44	1,4900	81,82	0,40
1,4570	68,08	0,44	1,4910	82,22	0,40
1,4580	68,52	0,43	1,4920	82,62	0,40
1,4590	68,95	0,43	1,4930	83,02	0,40
1,4600	69,38	0,43	1,4940	83,42	0.40
1,4610	69,81	0,44	1,4950	83,82	0,39
1,4620	70,25	0,43	1,4960	84,21	0,39
1,4630	70,68	0,42	1,4970	84,60	0,39
1,4640	71,10	0,43	1,4980	84,99	

Es zeigte sich, daß die experimentellen Ergebnisse sowohl für reine Dextrose als auch für Maltose, Sirupe und Dünnsäfte durch eine Gleichung der Form

$$C = C_o + a\,n + b\,n^2 + c\,n^3 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

ohne systematische Abweichungen wiedergegeben werden können. Zur Bestimmung der Konstanten C_o, a, b, c wurde wie folgt vorgegangen: Die obige Gleichung wird für vier Werte $C_1 \ldots C_4$ der Trockensubstanzmenge aufgestellt, wobei für n die bei diesen gemessenen Refraktionen $n_1 \ldots n_4$ (bzw. Dichten $d_1 \ldots d_4$) eingesetzt werden. Aus diesem Gleichungssystem erhält man für die vier Unbekannten C_o, a, b, c die Näherungs-

werte $C_0^{(1)}$, $a^{(1)}$, $b^{(1)}$, $c^{(1)}$. Ermittelt man danach aus sämtlichen gemessenen Refraktionswerten n auf Grund der Gleichung

$$C^{(1)} = C_0^{(1)} + a^{(1)}\,n + b^{(1)}\,n^2 + c^{(1)}\,n^3$$

die Werte $C^{(1)}$, so weichen diese im allgemeinen noch systematisch von den gemessenen Trockensubstanzmeugen C ab, d. h. die Differenz $\Delta C = C - C^{(1)}$ zeigt noch eine Abhängigkeit von n. Stellt man die Werte ΔC graphisch als Funktion von n dar, so kann man unschwer eine einfache Kurve zeichnen, um die herum die einzelnen ΔC-Werte streuen (graphischer Ausgleich). Bei den untersuchten Substanzen war diese Kurve höchstens vom dritten Grade, ließ sich also wieder durch eine Gleichung der Form

$$\Delta C = \Delta_0 C + \alpha\,n + \beta\,n^2 + \gamma\,n^3$$

darstellen. Zur Ermittlung der Koeffizienten dieser Gleichung wurde ähnlich wie oben vorgegangen. Addiert man die so erhaltenen Korrektionskoeffizienten $\Delta_0 C$, α, β, γ, beziehungsweise, zu $C_0^{(1)}$, $a^{(1)}$, $b^{(1)}$, $c^{(1)}$ und errechnet die Größen

$$C^{(2)} = C_0^{(1)} + \Delta_0 C + (a^{(1)} + \alpha)\,n + (b^{(1)} + \beta)\,n^2 + (c^{(1)} + \gamma)\,n^3,$$

Tabelle III.

Refraktion und Trockensubstanz von Maltoselösungen.

n_D^{20}	C	n_D^{20}	C	n_D^{20}	C	n_D^{20}	C
1,3910	33,60	1,4190	48,19	1,4470	60,92	1,4750	72,46
1,3920	34,16	1,4200	48,68	1,4480	61,34	1,4760	72,86
1,3930	34,72	1,4210	49,16	1,4490	61,77	1,4770	73,27
1,3940	35,28	1,4220	49,63	1,4500	62,20	1,4780	73,66
1,3950	35,83	1,4230	50,10	1,4510	62,62	1,4790	74,06
1,3960	36,38	1,4240	50,58	1,4520	63,04	1,4800	74,46
1,3970	36,93	1,4250	51,05	1,4530	63,46	1,4810	74,86
1,3980	37,46	1,4260	51,52	1,4540	63,88	1,4820	75,25
1,3990	37,99	1,4270	51,98	1,4550	64,31	1,4830	75,65
1,4000	38,53	1,4280	52,46	1,4560	64,72	1,4840	76,04
1,4010	39,07	1,4290	52,91	1,4570	65,13	1,4850	76,44
1,4020	39,60	1,4300	53,37	1,4580	65,55	1,4860	76,84
1,4030	40,12	1,4310	53,82	1,4590	65,96	1,4870	77,23
1,4040	40,64	1,4320	54,29	1,4600	66,38	1,4880	77,63
1,4050	41,18	1,4330	54,74	1,4610	66,78	1,4890	78,03
1,4060	41,69	1,4340	55,19	1,4620	67,20	1,4900	78,42
1,4070	42,20	1,4350	55,65	1,4630	67,61	1,4910	78,81
1,4080	42,72	1,4360	56,10	1,4640	68,02	1,4920	79,21
1,4090	43,23	1,4370	56,54	1,4650	68,42	1,4930	79,60
1,4100	43,74	1,4380	56,98	1,4660	68,84	1,4940	79,99
1,4110	44,24	1,4390	57,43	1,4670	69,24	1,4950	80,38
1,4120	44,74	1,4400	57,87	1,4680	69,64	1,4960	80,78
1,4130	45,25	1,4410	58,31	1,4690	70,06	1,4970	81,28
1,4140	45,75	1,4420	58,75	1,4700	70,46	1,4980	81,57
1,4150	46,24	1,4430	59,19	1,4710	70,85	1,4990	81,97
1,4160	46,74	1,4440	59,62	1,4720	71,26	1,5000	82,37
1,4170	47,23	1,4450	60,05	1,4730	71,67		
1,4180	47,71	1,4460	60,47	1,4740	72,07		

Tabelle IV.

Dichte und Trockensubstanz von Sirupen und Verdünnungen.

d	%	d	%	d	%	d	%	d	%
1,0920	22,6	1,1430	32,9	1,1940	42,7	1,2450	51,8	1,2960	60,5
1,0930	22,8	1,1440	33,1	1,1950	42,8	1,2460	52,0	1,2970	60,6
1,0940	23,0	1,1450	33,3	1,1960	43,0	1,2470	52,2	1,2980	60,8
1,0950	23,2	1,1460	33,5	1,1970	43,2	1,2480	52,3	1,2990	61,0
1,0960	23,4	1,1470	33,7	1,1980	43,4	1,2490	52,5	1,3000	61,1
1,0970	23,6	1,1480	33,9	1,1990	43,6	1,2500	52,7	1,3010	61,3
1,0980	23,9	1,1490	34,1	1,2000	43,8	1,2510	52,8	1,3020	61,4
1,0990	24,1	1,1500	34,3	1,2010	43,9	1,2520	53,0	1,3030	61,6
1,1000	24,3	1,1510	34,5	1,2020	44,1	1,2530	53,2	1,3040	61,8
1,1010	24,5	1,1520	34,7	1,2030	44,3	1,2540	53,4	1,3050	61,9
1,1020	24,7	1,1530	34,9	1,2040	44,5	1,2550	53,5	1,3060	62,1
1,1030	24,9	1,1540	35,1	1,2050	44,7	1,2560	53,7	1,3070	62,3
1,1040	25,1	1,1550	35,3	1,2060	44,9	1,2570	53,9	1,3080	62,4
1,1050	25,3	1,1560	35,5	1,2070	45,0	1,2580	54,1	1,3090	62,6
1,1060	25,5	1,1570	35,7	1,2080	45,2	1,2590	54,2	1,3100	62,8
1,1070	25,7	1,1580	35,9	1,2090	45,4	1,2600	54,4	1,3110	62,9
1,1080	25,9	1,1590	36,0	1,2100	45,6	1,2610	54,6	1,3120	63,1
1,1090	26,1	1,1600	36,2	1,2110	45,8	1,2620	54,7	1,3130	63,2
1,1100	26,3	1,1610	36,4	1,2120	45,9	1,2630	54,9	1,3140	63,4
1,1110	26,5	1,1620	36,6	1,2130	46,1	1,2640	55,1	1,3150	63,6
1,1120	26,7	1,1630	36,8	1,2140	46,3	1,2650	55,3	1,3160	63,7
1,1130	27,0	1,1640	37,0	1,2150	46,5	1,2660	55,4	1,3170	63,9
1,1140	27,1	1,1650	37,2	1,2160	46,7	1,2670	55,6	1,3180	64,0
1,1150	27,3	1,1660	37,4	1,2170	46,9	1,2680	55,8	1,3190	64,2
1,1160	27,5	1,1670	37,6	1,2180	47,0	1,2690	55,9	1,3200	64,4
1,1170	27,7	1,1680	37,8	1,2190	47,2	1,2700	56,1	1,3210	64,5
1,1180	27,9	1,1690	38,0	1,2200	47,4	1,2710	56,3	1,3220	64,7
1,1190	28,2	1,1700	38,2	1,2210	47,6	1,2720	56,5	1,3230	64,9
1,1200	28,4	1,1710	38,3	1,2220	47,7	1,2730	56,6	1,3240	65,0
1,1210	28,6	1,1720	38,5	1,2230	47,9	1,2740	56,8	1,3250	65,2
1,1220	28,8	1,1730	38,7	1,2240	48,1	1,2750	57,0	1,3260	65,3
1,1230	29,0	1,1740	38,9	1,2250	48,3	1,2760	57,1	1,3270	65,5
1,1240	29,2	1,1750	39,1	1,2260	48,5	1,2770	57,3	1,3280	65,6
1,1250	29,4	1,1760	39,3	1,2270	48,6	1,2780	57,5	1,3290	65,8
1,1260	29,6	1,1770	39,5	1,2280	48,8	1,2790	57,6	1,3300	66,0
1,1270	29,8	1,1780	39,7	1,2290	49,0	1,2800	57,8	1,3310	66,1
1,1280	30,0	1,1790	39,9	1,2300	49,2	1,2810	58,0	1,3320	66,3
1,1290	30,2	1,1800	40,0	1,2310	49,3	1,2820	58,1	1,3330	66,4
1,1300	30,4	1,1810	40,2	1,2320	49,5	1,2830	58,3	1,3340	66,6
1,1310	30,6	1,1820	40,4	1,2330	49,7	1,2840	58,5	1,3350	66,8
1,1320	30,8	1,1830	40,6	1,2340	49,9	1,2850	58,6	1,3360	66,9
1,1330	31,0	1,1840	40,8	1,2350	50,1	1,2860	58,8	1,3370	67,1
1,1340	31,2	1,1850	41,0	1,2360	50,2	1,2870	59,0	1,3380	67,2
1,1350	31,4	1,1860	41,2	1,2370	50,4	1,2880	59,1	1,3390	67,4
1,1360	31,6	1,1870	41,4	1,2380	50,6	1,2890	59,3	1,3400	67,6
1,1370	31,8	1,1880	41,5	1,2390	50,8	1,2900	59,5	1,3410	67,7
1,1380	32,0	1,1890	41,7	1,2400	50,9	1,2910	59,6	1,3420	67,9
1,1390	32,2	1,1900	41,9	1,2410	51,1	1,2920	59,8	1,3430	68,0
1,1400	32,4	1,1910	42,1	1,2420	51,3	1,2930	60,0	1,3440	68,2
1,1410	32,6	1,1920	42,3	1,2430	51,5	1,2940	60,1	1,3450	68,3
1,1420	32,8	1,1930	42,5	1,2440	51,6	1,2950	60,3	1,3460	68,5

Tabelle IV (Fortsetzung).

d	%	d	%	d	%	d	%	d	%
1,3470	68,7	1,3640	71,3	1,3880	75,0	1,4140	78,8	1,4400	82,6
1,3480	68,8	1,3660	71,6	1,3900	75,3	1,4160	79,1	1,4420	82,9
1,3490	69,0	1,3680	71,9	1,3920	75,6	1,4180	79,4	1,4440	83,2
1,3500	69,1	1,3700	72,2	1,3940	75,9	1,4200	79,7	1,4460	83,5
1,3510	69,3	1,3720	72,5	1,3960	76,2	1,4220	80,0	1,4480	83,8
1,3520	69,4	1,3740	72,8	1,3980	76,5	1,4240	80,3	1,4500	84,1
1,3530	69,6	1,3760	73,1	1,4000	76,8	1,4260	80,6	1,4520	84,4
1,3540	69,7	1,3770	73,3	1,4020	77,1	1,4280	80,9	1,4540	84,7
1,3550	69,9	1,3780	73,5	1,4040	77,4	1,4300	81,2	1,4560	84,9
1,3560	70,1	1,3800	73,8	1,4060	77,7	1,4320	81,5	1,4570	85,2
1,3580	70,4	1,3820	74,1	1,4080	78,0	1,4340	81,8		
1,3600	70,7	1,3840	74,4	1,4100	78,3	1,4360	82,1		
1,3620	71,0	1,3860	74,7	1,4120	78,5	1,4380	82,4		

so weichen diese im allgemeinen nur noch um Beträge von der Größenordnung der Streuung der Einzelmessungen von den gemessenen C-Werten ab, d. h. die Größen

$$C_0^{(1)} + \Delta_0 C,\ a^{(1)} + \alpha,\ b^{(1)} + \beta,\ c^{(1)} + \gamma$$

stellen bereits die gesuchten Koeffizienten C_0, a, b und c dar. Gelegentlich erwies es sich noch als erforderlich, eine kleine Korrektur an den Koeffizienten a und C_0 anzubringen, was leicht mit nur geringer Mehrarbeit erreicht werden konnte.

Ein Maß für die Genauigkeit der durch die Gleichung angegebenen Trockensubstanzmengen gibt der mittlere Fehler; dieser ist, wenn k die Anzahl der Messungen ist, gegeben durch

$$\sqrt{\frac{\Sigma\,(C^{(2)} - C)^2}{k - 4}}$$

Der Fehler ist im Zusammenhang mit den einzelnen Gleichungen angegeben.

Die den Tabellen zugrunde liegenden Gleichungen sind folgende:

Tabelle I: Sirupe und Verdünnungen:
$C = 20{,}9415 - 61{,}0092\,n + 52{,}2567\,n^2 - 13{,}6868\,n^3$
Mittlerer Fehler: $\pm$ 0,3% absolut.

Tabelle II: Reine Dextrose:
$C = -78{,}0448 + 143{,}5670\,n - 88{,}8180\,n^2 + 18{,}7830\,n^3$
Mittlerer Fehler: kleiner als $\pm$ 0,1% absolut.

Tabelle III: Maltose:
$C = -182{,}7767 + 360{,}82638\,n - 238{,}93574\,n^2 + 53{,}32331\,n^3$
Mittlerer Fehler: $\pm$ 0,1% absolut.

Tabelle IV: Dichte und Trockensubstanz von Sirupen und Verdünnungen:
$C = 4{,}5170 + 7{,}43678\,d - 3{,}60203\,d^2 + 0{,}70448\,d^3$
Mittlerer Fehler: $\pm$ 0,3% absolut.

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit hat uns Fräulein H. Kunzendorf mit dankenswertem Fleiß bestens unterstützt.

Literatur.

1. A. P. Schulz und G. Steinhoff, Ztschrft. f. Spiritusind. **54**, 198 (1931).
2. O. Wolff, Ztschrft. f. Spiritusind. **46**, 78, 145 (1923).
3. W. Kröner und H. Kothe, Ztschrft. f. Spiritusind. **62**, 69 (1939).
4. D. F. Stadtmann, Trans. Faraday Soc. **24**, 293 (1928).
5. O. Schönrock, Ztschrft. f. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. **61**, T. T. 421 (1911).
6. W. Kröner, W. Reischel und G. Bögel, Ztschrft. f. Spiritusind. **63**, 85 (1940).
7. Vgl. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 17. Aufl., S. 188. Verlag Teubner, Leipzig 1935.

Gewichtsanalytische Bestimmung von Blei in regeneriertem bzw. benutztem Flugmotorenöl oder Autoöl.

Von

Wilhelm Enning.

[Eingegangen am 28. Juli 1941.]

Prinzip der Methode: Die Bestimmung von Tetraäthylblei bzw. Blei in Kraftstoffen ist bekannt. Nicht bekannt ist jedoch die Bestimmung von Blei in Ölen. Das technische Tetraäthylblei, das u. a. auch noch Äthylendibromid und Äthylendichlorid enthält, wird unter der Bezeichnung „Äthylfluid" dem Kraftstoff zugesetzt. Das Blei gelangt daher beim Verbrennungsprozeß als Bleichlorid und Bleibromid in das Öl. Durch Zerstörung der Ölkohle durch rauchende Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure werden Bleichlorid und Bleibromid in Bleisulfat übergeführt, dessen Menge durch Glühen und Wägen ermittelt wird.

Ausführung: 10—15 *g* der zu untersuchenden Ölprobe werden in einem Becherglas (hohe Form) mit 50—70 *ccm* Mischsäure [Schwefelsäure (D 1,84) und rauchende Salpetersäure (D 1,4)] versetzt und auf der Heizplatte vorsichtig angewärmt, bis das Gemisch siedet. Nachdem die Stickoxyde entwichen sind, setzt man etwa 50 *ccm* rauchende Salpetersäure zu. Diese Salpetersäure läßt man aus einem Glasrohr mit ausgezogener Spitze an der Glaswand herunterlaufen. Das Hinzufügen der Säure muß vorsichtig geschehen, da die Reaktion äußerst heftig verläuft. Man raucht nun ab, bis dicke weiße SO_3-Nebel entweichen. Danach werden wieder 30 *ccm* Mischsäure zugegeben; sobald die Lösung siedet, setzt man wieder rauchende Salpetersäure hinzu. Das Zusetzen der rauchenden Salpetersäure wird noch einige Male wiederholt, und zwar so lange, bis die Lösung klar ist und ihre Farbe nach Strohgelb umschlägt. Die Ölkohle ist dann

vollständig zerstört und das Öl ist durch Kochen vertrieben worden. Zuletzt wird wieder abgeraucht, bis dicke weiße SO_3-Dämpfe entweichen und nur ein geringer Rückstand im Becherglas verbleibt (Vorsicht, Spritzen!).

Man verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, das 2—3% Schwefelsäure enthält, und zwar so, daß die Säurekonzentration im Becherglas etwa 15% beträgt. Anschließend kocht man auf, um die letzten Stickoxyde zu vertreiben. Das ausgefallene Bleisulfat wird nach dem Filtrieren und Nachwaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (3%ig) und Glühen (Temperatur etwa 500° C) gewogen.

Ist sehr wenig Bleisulfat vorhanden, so läßt man am besten vor der Filtration über Nacht stehen.

Der Einfluß der Borsäure auf die Caramelisierung der Zuckerarten.

Von

Matei Niculescu.

[Eingegangen am 21. Juni 1941.]

Im Verlauf einiger Untersuchungen, die durchgeführt wurden, um den Einfluß von Borsäure auf einige Mikroorganismen zu beobachten, war ich gezwungen, die Nährböden zu sterilisieren, da ich mit Reinkulturen arbeitete. Diese Nährböden enthielten neben anderen Stoffen, die zur Entwicklung der Reinkulturen nötig waren, auch eine Zuckerart, gewöhnlich Glucose, und einige von ihnen auch verschiedene Mengen von Borsäure. Bei Durchführung der Sterilisierung dieser Nährböden in Dampf von 105—110° bemerkte ich, daß die Nährböden ohne Borsäure sich infolge Caramelisierung des Zuckers, den sie enthielten, färbten, während die Nährböden, die verschiedene Mengen von Borsäure enthielten, sich nicht färbten oder im äußersten Fall viel schwächer gefärbt waren als die Nährböden ohne Borsäure.

Diese Beobachtung wurde schon früher von J. Voicu[1]) im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß der Borsäure auf einige Mikroorganismen, die sich im Boden befinden, gemacht.

Bei den Nährböden ohne Borsäure war die Intensität der Farbe um so stärker, je höher die Temperatur bei der Sterilisierung und je größer der Zuckergehalt des Nährbodens war.

Bei der Prüfung der Frage, wie sich diese Wirkung der Borsäure erklären läßt, ist darauf hinzuweisen, daß die Borsäure die Eigenschaft

[1]) Dissertation, Paris 1923.

hat, sich mit verschiedenen organischen Stoffen, und zwar auch mit einigen Zuckern, zu verbinden. Diese Verbindungen mit Borsäure konnten festgestellt werden durch physikalische Methoden, wie Messung der Leitfähigkeit oder des optischen Drehungsvermögens der Lösungen der verschiedenen Stoffe mit oder ohne Borsäure, oder durch chemische Methoden wie Feststellung der Zunahme der Acidität, des verschiedenen Verhaltens der Stoffe allein oder in Anwesenheit von Borsäure bei Oxydation wie auch Isolierung der gebildeten Verbindungen.

Ich vermutete nun, daß der Widerstand, mit dem sich ein Zucker der Caramelisierung in Anwesenheit von Borsäure widersetzt, durch die Bildung von Bor-Zuckerverbindungen erklärt werden könnte, die in der Hitze schwerer als der Zucker selbst zerlegt werden.

Ähnlich ist der Widerstand gegenüber Oxydation, den ein Zucker in Anwesenheit von Borsäure zeigt, durch die Bildung derartiger Bor-Zuckerverbindungen zu erklären.

So stellten M. Levy und E. A. Doisy[1]) in einer Arbeit über den Einfluß der Borsäure auf die Oxydation einiger einfacher Zucker fest, daß diese verhindert wird. Nach den Verfassern soll diese Verhinderung dadurch zustande kommen, daß der Zucker sich mit der Borsäure verbindet.

Dieselbe Tatsache wurde auch von J. Voicu und Virginia Dumitrescu[2]) beobachtet, als sie beim Studium der durch die Borsäure bei der Dosierung der reduzierend wirkenden Zucker hervorgerufenen Veränderungen feststellten, daß die Oxydation der Glucose und des Invertzuckers im alkalischen Medium in Anwesenheit von Borsäure verhindert wird und daß diese Verhinderung unter anderem auch daher rührt, daß die Borsäure mit den Zuckern Bor-Zuckerverbindungen bildet, die bei der Oxydation widerstandsfähiger sind als die Zucker.

In den folgenden Versuchen war ich bemüht, die Entstehung der Bor-Zuckerverbindungen zu beweisen und festzustellen, ob tatsächlich diese Verbindungen diejenigen Körper sind, die den Widerstand bei der Caramelisierung eines Zuckers in Gegenwart von Borsäure veranlassen.

Arbeitsgang. Ich zog zu den Versuchen Glucose, Lactose und Saccharose heran. Ich wählte diese Zucker aber aus dem Grunde, weil die ersten zwei sich mit Borsäure nicht gleich stark verbinden. So ist der Einfluß der Borsäure auf Glucose stärker als auf Lactose, dagegen wird die Saccharose als ein chemischer Körper angesehen, der sich nicht mit Borsäure verbindet.

Außerdem untersuchte ich zu diesem Zweck auch Milch, um festzustellen, wie sich die durch die Borsäure hervorgerufene Verhinderung

[1]) Journ. of Biol. Chem. **77**, 733 (1928). — [2]) Bull. Soc. Chim. Roumanie **11**, 15 (1929); vgl. diese Ztschrft. **82**, 101 (1930). Dort steht infolge eines Druckfehlers Julia statt Juliu.

in einem kompliziert zusammengesetzten Medium, das Lactose enthält, auswirkt.

Mit den erwähnten Zuckern stellte ich 10%ige Lösungen her. Von diesen Lösungen füllte ich je 5 *ccm* in Reagensgläser und gab sodann in einige Reagensgläser bestimmte Mengen von Borsäure und Natronlauge. Die Borsäure wurde in fester Form für jedes Reagensglas abgewogen. Die benutzte Natronlauge war 10%ig. Sie wurde hinzugefügt, weil in alkalischer Lösung die Caramelisierung schneller vor sich geht. Die Lösungen in den Reagensgläsern wurden sodann mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* verdünnt. Hierauf wurden die Reagensgläser mit Wattepfropfen verschlossen. Dann wurden sie im Autoklaven unter Druck eine gewisse Zeit sterilisiert. Sämtliche Proben wurden doppelt angesetzt.

Der Caramelisierungsgrad der Lösung eines jeden Reagensglases wurde in der Weise bestimmt, daß man die erhaltene Farbe, die um so intensiver ist, je vollkommener die Caramelisierung war, mit einer Jod-Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt verglich.

I. Versuche mit Glucose. Ich arbeitete mit einer 10%igen Glucoselösung, die 15 Min. bei 115° sterilisiert wurde. Die weiteren Angaben finden sich in Tabelle I.

Tabelle I.

1.	2	Reagensgläser	mit	5 *ccm*	Glucoselösung	+ 5 *ccm*	destilliertem Wasser
2.	2	„	„	5 „	„	+ 4 „	destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung
3.	2	„	„	5 „	„	+ 3 „	destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung
4.	2	„	„	5 „	„	+ 5 „	destilliertem Wasser + + 0,2 *g* $B(OH)_3$
5.	2	„	„	5 „	„	+ 5 „	destilliertem Wasser + + 0,4 *g* $B(OH)_3$.

Als Ergebnis wurde ermittelt, daß die Glucose in denjenigen Reagensgläsern sich caramelisierte, in denen sich auch Natronlauge befand, während in den anderen diese Veränderung nicht stattfand. Die Reagensgläser mit 5 *ccm* Glucoselösung + 1 *ccm* Natronlauge zeigten die Farbe einer 0,1 n-Jodlösung, während die Reagensgläser mit 5 *ccm* Glucoselösung + 2 *ccm* Natronlauge die Färbung einer Lösung aufwiesen, die 119,8 *g* J je Liter enthält, also ungefähr 10mal konzentrierter ist.

Die anderen Reagensgläser, d. h. diejenigen mit Glucose und mit Glucose + Borsäure, in denen eine Caramelisierung nicht stattgefunden hatte, setzte ich nunmehr 10 Min. lang einer auf 126° gesteigerten Temperatur aus.

Das Ergebnis war, daß wiederum die Glucose sich nicht caramelisierte. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß die Glucoselösung zu verdünnt war (5 Teile auf 100).

Um die Caramelisierung zu erleichtern, behandelte ich die Reagensgläser mit Glucose in der in Tabelle II angegebenen Weise.

Tabelle II.

1. 1 Reagensglas mit 5 *ccm* Glucoselösung + 6 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
2. 1 „ „ 5 „ Glucoselösung + 5 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
3. 1 „ „ 5 „ Glucoselösung + 6 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$
4. 1 „ „ 5 „ Glucoselösung + 5 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$
5. 1 „ „ 5 „ Glucoselösung + 7 *ccm* destilliertem Wasser.

Ich hielt sie dann von neuem 15 Min. lang bei 115° im Autoklaven. Diesmal caramelisierte sich die Glucoselösung in den Reagensgläsern mit Natronlauge und Borsäure. Diejenigen Reagensgläser, die nur Glucoselösung enthielten, verfärbten sich jedoch nicht.

Durch Vergleich der Verfärbung mit einer Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung erhielt ich die in Tabelle III enthaltenen Ergebnisse.

Tabelle III.

1. Die Lösung in dem Reagensglas Nr. 1 hatte die Farbintensität einer $^n/_{25}$ Jodlösung
2. „ „ „ „ Nr. 2 hatte die Farbintensität einer $^n/_{15}$ Jodlösung
3. „ „ „ „ Nr. 3 hatte die Farbintensität einer $^n/_{30}$ Jodlösung
4. „ „ „ „ Nr. 4 hatte die Farbintensität einer $^n/_{20}$ Jodlösung
5. „ „ „ „ Nr. 5 war farblos.

Aus dieser Zusammenstellung kann man den Schluß ziehen, daß die Borsäure die Caramelisierung der Glucose verringert hat. Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche 1 und 3 einerseits mit den Ergebnissen der Versuche 2 und 4 andererseits, so ist zu erkennen, daß bei Zusatz der gleichen Menge Natronlauge die Caramelisierung dort geringer war, wo die Menge Borsäure größer war.

II. Versuche mit Glucose. Da der oben geschilderte Versuch in Stufen ausgeführt wurde, wiederholte ich diesen Versuch entsprechend den Angaben in Tabelle IV, um eine Kontrolle zu haben.

Tabelle IV.

1. 2 Reagensgläser mit 5 *ccm* Glucoselösung + 5 *ccm* destilliertem Wasser
2. 2 „ „ 5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung
3. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung

4. 2 Reagensgläser mit 5 *ccm* Glucoselösung + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
5. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
6. 2 „ „ 5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$
7. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$.

Die Reagensgläser samt Inhalt wurden im Autoklaven 10 Min. lang bei 105° erhitzt. Nachher verglich ich die Intensität der Farbe mit der Farbe einer Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle V wiedergegeben. Sie bestätigen die bereits erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle V.

1. Die Lösung in den Reagensgläsern Nr. 1 war farblos
2. „ „ „ „ „ Nr. 2 hatte die Farbintensität einer $^n/_{30}$ Jodlösung
3. „ „ „ „ „ Nr. 3 hatte die Farbintensität einer $^n/_{15}$ Jodlösung
4. „ „ „ „ „ Nr. 4 hatte die Farbintensität einer $^n/_{100}$ Jodlösung
5. „ „ „ „ „ Nr. 5 hatte die Farbintensität einer $^n/_{50}$ Jodlösung
6. „ „ „ „ „ Nr. 6 hatte die Farbintensität einer $^n/_{500}$ Jodlösung
7. „ „ „ „ „ Nr. 7 hatte die Farbintensität einer $^n/_{150}$ Jodlösung.

III. Versuch mit Lactose. In dem nun folgenden Versuch benutzte ich eine 10%ige Lactoselösung, da bekannt ist, daß die Affinität zwischen Borsäure und Lactose gering ist. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle VI zusammengestellt. Alle Reagensgläser wurden im Autoklaven 10 Min. lang bei 105° erhitzt.

Tabelle VI.

1. 2 Reagensgläser mit 5 *ccm* Lactoselösung + 5 *ccm* destilliertem Wasser
2. 2 „ „ 5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung
3. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung
4. 2 „ „ 5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
5. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
6. 2 „ „ 5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$
7. 2 „ „ 5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$.

Das Ergebnis war, daß die Lösungen sich nur zum Teil caramelisierten, und zwar besonders diejenigen mit Natronlaugelösung ohne Borsäure, wie aus Tabelle VII zu ersehen ist.

Tabelle VII.

1.	Die Lösung in den Reagensgläsern	Nr. 1 war farblos
2.	„ „ „ „ „	Nr. 2 hatte die Farbintensität einer $^n/_{20}$ Jodlösung
3.	„ „ „ „ „	Nr. 3 hatte die Farbintensität einer $^n/_{10}$ Jodlösung
4.	„ „ „ „ „	Nr. 4 war farblos
5.	„ „ „ „ „	Nr. 5 hatte die Farbintensität einer $^n/_{100}$ Jodlösung
6.	„ „ „ „ „	Nr. 6 war farblos
7.	„ „ „ „ „	Nr. 7 „ „

Auch diese Versuche zeigen, daß die Borsäure eine Caramelisierung der Lactose verringert bzw. zum Teil verhindert.

IV. Versuch mit Saccharose. Saccharose verbindet sich bekanntlich nicht mit Borsäure. In diesem Fall wollte ich daher feststellen, ob die Anwesenheit von Borsäure irgendeinen Einfluß auf die Caramelisierung der Saccharose ausübt. Die benutzte 10%ige Saccharoselösung wurde entsprechend den Angaben in Tabelle VIII behandelt. Die mit Wattepfropfen verstopften Reagensgläser wurden wie bei den Lactoselösungen 10 Minuten lang bei 105° im Autoklaven gehalten.

Tabelle VIII.

1.	2 Reagensgläser mit	5 *ccm* Saccharoselösung + 5 *ccm* destilliertem Wasser
2.	2 „ „	5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung
3.	2 „ „	5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung
4.	2 „ „	5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
5.	2 „ „	5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,2 *g* $B(OH)_3$
6.	2 „ „	5 „ „ + 4 *ccm* destilliertem Wasser + + 1 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$
7.	2 „ „	5 „ „ + 3 *ccm* destilliertem Wasser + + 2 *ccm* NaOH-Lösung + 0,4 *g* $B(OH)_3$.

Beim Herausnehmen der Reagensgläser aus dem Autoklaven konnte festgestellt werden, daß die Saccharoselösung sich in keinem Fall caramelisiert hatte, obwohl eine noch stärkere Caramelisierung als bei der Glucose erwartet wurde, da die Saccharose als eine Verbindung angesehen wird, die sich nicht mit Borsäure verbindet. Die Versuchsergebnisse konnten einerseits in der Weise erklärt werden, daß die Saccharose infolge teil-

weiser Invertierung gewisse Mengen von Glucose und Lävulose enthält, die sich mit Borsäure verbinden und dadurch die Caramelisierung der Saccharoselösung verhindern. Andererseits wird die Saccharose von starken Alkalien nicht einmal bei 100° zerlegt, und daher bräunt sie sich nicht unter dem Einfluß dieser Alkalien. Nur bei über 100° findet eine Inversion der Saccharose statt, während Glucose auch bei Temperaturen unter 100° zerlegt wird, wobei man farbige Abkömmlinge, welche die Entstehung der d-Glucose und Lävulose bewirken, erhält. Das Fehlen von Caramelbildung in der Saccharoselösung ist daher entweder dem Umstand zu verdanken, daß die Temperatur bei der Sterilisierung nicht sehr hoch war, so daß die Saccharose nicht in Stoffe zerlegt wurde, die sich unter dem Einfluß von Natronlauge caramelisierten und die Saccharoselösung färbten, oder aber selbst bei teilweiser Zerlegung der Saccharose haben sich die entstandenen Stoffe, Glucose und Lävulose infolge Bindung an Borsäure nicht mehr caramelisiert. Nachdem auch die Saccharoselösung, die nur Natronlauge enthielt, sich ebenfalls nicht caramelisiert hatte, schien die erste Hypothese in diesem Fall eher der Wirklichkeit zu entsprechen.

V. Versuch. Um festzustellen, welche von den beiden Hypothesen die richtige ist, wiederholte ich den vorigen Versuch unter denselben Bedingungen, nur daß die Sterilisierungstemperatur 115° anstatt 105° und die Dauer der Sterilisierung 20 statt 10 Minuten betrug.

Beim Herausnehmen der Reagensgläser aus dem Autoklaven stellte ich fest, daß die Reagensgläser, die Natronlauge, und diejenigen, die Natronlauge und Borsäure enthielten, eine schwache Caramelbildung aufwiesen, während diejenigen mit Saccharose allein keine Verfärbung zeigten. Ich verglich die Farbintensität mit einer Lösung von Jod-Kaliumjodidlösung und erhielt die in Tabelle IX aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle IX.

1.	Die Lösung in den Reagensgläsern	Nr. 1 war farblos
2.	„ „ „ „ „	Nr. 2 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{5000}$ Jodlösung
3.	„ „ „ „ „	Nr. 3 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{3000}$ Jodlösung
4.	„ „ „ „ „	Nr. 4 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{8000}$ Jodlösung
5.	„ „ „ „ „	Nr. 5 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{6000}$ Jodlösung
6.	„ „ „ „ „	Nr. 6 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{9000}$ Jodlösung
7.	„ „ „ „ „	Nr. 7 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{7000}$ Jodlösung.

Die Feststellungen der Versuchsreihe IV sind also der Abneigung der Saccharose gegenüber Caramelisierung zuzuschreiben, ebenso der Tem-

peratur und der Zeit, bei der gearbeitet wurde, denn die Ergebnisse der Versuchsreihe V zeigen, daß bei der Saccharose die Caramelbildung viel schwächer ist als bei den anderen Zuckerarten. Auch im Fall der Saccharose spielt die Borsäure dieselbe Rolle in der Verringerung der Caramelisierung der Saccharose, wobei bislang nicht zu entscheiden ist, ob die Borsäure sich mit der Saccharose als solcher verbindet oder mit ihren Zerfallsprodukten d-Glucose und Lävulose.

VI. Versuch. Nunmehr wurde Milch, die bekanntlich neben anderen Verbindungen auch einen Zucker, die Lactose, enthält, der Einwirkung der Borsäure unterworfen. Es ist ferner bekannt, daß beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur die Milch einige Veränderungen erleidet, unter anderem auch eine Caramelisierung der Lactose.

Die Durchführung der Versuchsreihe ist in Tabelle X näher angegeben.

Tabelle X.

1.	2 Reagensgläser	mit	8 *ccm*	Milch	+ 2 *ccm*	destilliertem	Wasser			
2.	2	„	„	8 „	„	+ 2 „	„	„	+ 0,2 *g*	$B(OH)_3$
3.	2	„	„	8 „	„	+ 2 „	„	„	+ 0,4 *g*	$B(OH)_3$
4.	2	„	„	8 „	„	+ 1 „	„	„	+ 1 *ccm*	NaOH-Lösung
5.	2	„	„	8 „	„			+ 2 „	„	
6.	2	„	„	8 „	„	+ 1 „	destilliertem	Wasser	+ 0,2 *g* + 1 *ccm*	$B(OH)_3$ NaOH-Lösung
7.	2	„	„	8 „	„				+ 0,2 *g* + 2 *ccm*	$B(OH)_3$ NaOH-Lösung
8.	2	„	„	8 „	„	+ 1 „	destilliertem	Wasser	+ 0,4 *g* + 1 *ccm*	$B(OH)_3$ NaOH-Lösung
9.	2	„	„	8 „	„				+ 0,4 *g* + 2 *ccm*	$B(OH)_3$ NaOH-Lösung.

Auch in diesem Fall hatte die Natronlauge die Aufgabe, die Caramelisierung zu erleichtern. Die Reagensgläser wurden 10 Minuten lang im Autoklaven bei 105° erhitzt, worauf ich feststellte, daß die Proben Nr. 1, 2 und 3 nicht caramelisiert waren. Die Farbenintensität der caramelisierten Proben verglich ich mit einer 0,1 n-Jodlösung mit dem in Tabelle XI enthaltenen Ergebnis.

Tabelle XI.

1.	Die Lösung	in	den	Reagensgläsern	Nr. 1	war	farblos		
2.	„	„	„	„	„	Nr. 2	„	„	
3.	„	„	„	„	„	Nr. 3	„	„	
4.	„	„	„	„	„	Nr. 4	hatte	die	Farbintensität einer $^n/_{60}$ Jodlösung
5.	„	„	„	„	„	Nr. 5	hatte	die	Farbintensität einer $^n/_{40}$ Jodlösung

6. Die Lösung in den Reagensgläsern Nr. 6 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{100}$ Jodlösung
7. „ „ „ „ „ Nr. 7 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{50}$ Jodlösung
8. „ „ „ „ „ Nr. 8 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{400}$ Jodlösung
9. „ „ „ „ „ Nr. 9 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{100}$ Jodlösung.

Aus dieser Zusammenstellung von Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Proben ohne Natronlauge sich nicht caramelisierten, daß diejenigen mit steigenden Mengen Natronlauge eine steigende Caramelisierung zeigen, während mit steigendem Gehalt an Borsäure die Caramelisierung sich abschwächte.

VII. Versuch. Da in der Versuchsreihe VI sich die Proben mit und ohne Borsäure nicht caramelisierten, was sicherlich dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Sterilisierungstemperatur zu niedrig war, wiederholte ich den Versuch bei höherer Temperatur und längerer Zeit. Die Reagensgläser wurden daher im Autoklaven 15 Minuten lang bei 120^{0} gehalten.

Das Ergebnis war, daß nunmehr auch die Proben ohne Natronlauge mit und ohne Borsäure sich caramelisierten. Die Auswertung der Versuche ist in Tabelle XII enthalten. Es ist zu erkennen, daß die Borsäure die Caramelbildung verhindert hat. Die Versuche mit Natronlauge, mit und ohne Borsäure, kommen zu demselben Ergebnis wie der vorige Versuch mit dem Unterschied, daß wegen der erhöhten Temperatur, bei der die Sterilisierung vorgenommen wurde, ihre Farbe viel stärker war.

Tabelle XII.

1. Die Lösung in den Reagensgläsern Nr. 1 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{1800}$ Jodlösung
2. „ „ „ „ „ Nr. 2 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{2000}$ Jodlösung
3. „ „ „ „ „ Nr. 3 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{2000}$ Jodlösung
4. „ „ „ „ „ Nr. 4 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{30}$ Jodlösung
5. „ „ „ „ „ Nr. 5 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{10}$ Jodlösung
6. „ „ „ „ „ Nr. 6 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{50}$ Jodlösung
7. „ „ „ „ „ Nr. 7 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{20}$ Jodlösung
8. „ „ „ „ „ Nr. 8 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{80}$ Jodlösung
9. „ „ „ „ „ Nr. 9 hatte die Farbintensität einer $^{n}/_{30}$ Jodlösung.

Allgemeine Schlußbetrachtungen.

Aus den Versuchsergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden: Die Borsäure verhindert die Caramelisierung der Zucker. Dort, wo aus verschiedenen Gründen, wie zu hohe Temperatur oder zu starke Alkalinität, eine Caramelbildung entstand, wird auch ein Einfluß der Borsäure beobachtet. Diese Verringerung der Caramelisierung des Zuckers in Anwesenheit von Borsäure ist der Verbindung dieser Säure mit dem Zucker, bzw. der Bildung von Bor-Zuckerverbindungen zuzuschreiben, die widerstandsfähiger hinsichtlich der Caramelisierung sind als der Zucker selbst.

Zucker wie Saccharose, mit denen sich die Borsäure nicht verbindet, müßten eigentlich keine Verringerung der Caramelbildung des Zuckers erkennen lassen. Dennoch wurde auch in diesem Fall die verhindernde Wirkung der Borsäure bei der Caramelisierung dieses Zuckers festgestellt. Diese Wirkung kann dadurch erklärt werden, daß die Borsäure sich dennoch bei der hohen Temperatur, bei der die Sterilisierung ausgeführt wurde, mit der Saccharose verbindet oder daß die ersten Körper, die durch den Zerfall der Saccharose während der Sterilisierung entstehen, sich mit der anwesenden Borsäure verbinden und so einen weiteren Zerfall verhindern.

Selbst in Milch, die Lactose enthält, kann dieselbe Wirkung der Borsäure festgestellt werden.

Diese Versuche sind zugleich eine Bestätigung für das Bestehen von Bor-Zuckerverbindungen.

Bukarest, Institut für Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie.

Die titrimetrische Schnellbestimmung des Kupfers bei Anwesenheit von viel Zinn sowie von Eisen und Zinn.

Von

S. Kühnel Hagen und E. Salomonsen.

Bericht aus dem Metallwerklaboratorium der A. G. „Nordiske Kabel- og Traadfabriker", Kopenhagen.

[Eingegangen am 26. Juli 1941.]

1. Allgemeines über die Ausführung der Kupferbestimmung.

Quantitative Verfahren zur Kupferbestimmung sind stets Gegenstand systematischer Untersuchung gewesen, was offenbar auf die große allgemeine Bedeutung dieser Bestimmung hindeutet. Der eine von uns[1]) hat früher eine Methode angegeben, mit der es gelingt, in kurzer Zeit eine ganz

[1]) S. Kühnel Hagen, diese Ztschrft. **117**, 26 (1939).

bedeutende Anzahl von Kupferbestimmungen in Kupferlegierungen auszuführen, ohne daß die Genauigkeit der Ergebnisse durch die Geschwindigkeit wesentlich beeinflußt wird.

Das Verfahren ist eine Kombination verschiedener bekannter Methoden, wobei als neu das Titrieren in stark salpetersaurer Lösung und die Verwendung von Bleisalz als Katalysator zu beachten ist.

Prinzip: Die Reduktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ geschieht durch einen Überschuß an Kaliumrhodanid[1]) bekanntlich nach der Reaktion:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,SCN' \longrightarrow (SCN)_2 + 2\,CuSCN.$$

Das gebildete Rhodan wird durch eine kleine Menge Jodid während des Titrierens reduziert, worauf das dadurch gebildete Jod mit Thiosulfat bestimmt wird:

$$(SCN)_2 + 2\,J' \longrightarrow 2\,SCN' + J_2$$
$$J_2 + 2\,S_2O_3'' \longrightarrow S_4O_6'' + 2\,J'.$$

Dieselbe kleine Menge Jod pendelt also während des Titrierens zwischen freiem Jod und Jod-Ion. Wenn alles Rhodan verbraucht ist, hört die Bildung von freiem Jod auf, und der zugesetzte Stärkeindikator schlägt in Farblos (Hellgelbbraun oder Hellrosa) um.

Nur in stark saurer Lösung und unter Verwendung von Katalysatoren (Bleisalz) erreicht man einen für Präzisionsbestimmungen genügend scharfen Umschlag. Die Titrationen werden deshalb in etwa 0,5—1,5 n-salpetersaurer Lösung ausgeführt, die Stickoxyde werden vorher durch Harnstoff zerlegt[2]), und die Reaktion wird durch Zugabe von Bleisalz katalytisch beschleunigt. Wenn man in dieser Weise arbeitet, treten „Nachbläuungen" niemals ein.

Die Genauigkeit der Bestimmungen. Unter guten Arbeitsverhältnissen, d. h. bei Verwendung von geeichten Büretten mit engen Auslaufspitzen (große Tropfenzahl), bei guter Temperaturkonstanz im Arbeitsraum und nicht zu scharfem Tageslicht (direktes Sonnenlicht) liegt die mittlere Streuung einer großen Anzahl von Bestimmungen unter $1^0/_{00}$ (relativ).

Störungen (mit besonderer Rücksicht auf Legierungsanalysen). Schwefelsäure stört die Bestimmung nicht, auch nicht bei Gegenwart ziemlich großer Mengen. Man kann deshalb dieses Bestimmungsverfahren nach einem vorhergehenden Aufschluß mit Schwefelsäure und Salpetersäure benutzen. Dagegen muß Salzsäure unbedingt quantitativ entfernt werden. Weinsäure stört wegen der Bildung von Kupfertartratkomplexen, die auch in stark saurer Lösung sehr langsam reagieren. Von den Kationen stören Blei (in nicht zu großen Mengen), Cadmium, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel und Beryllium nicht. Eisen(III)

[1]) G. Bruhns, Chem. Ztg. **42**, 301 (1918); vgl. diese Ztschrft. **117**, 26 (1939). — [2]) H. Koelsch, Chem. Ztg. **37**, 753 (1913); vgl. diese Ztschrft. **117**, 27 (1939). — L. O. Hill, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 200 (1936); vgl. diese Ztschrft. **117**, 27 (1939).

stört, kann aber durch Zugabe von Pyrophosphat[1]) genügend maskiert werden. Silber bindet das Jodid, weshalb man bei Anwesenheit von Silber Kaliumjodid im Überschuß zugeben muß; dann stört auch Silber nicht.

Im folgenden wird die Anwesenheit von Zinn allein und von Zinn neben Eisen näher behandelt. Bei der Anwesenheit von selbst sehr großen Mengen Zinn läßt sich das Kupfer neben der Zinnsäure ohne besondere Vorsicht vollkommen genau titrieren. Kommt dabei außerdem auch Eisen vor, das Pyrophosphat zwecks Maskierung verlangt, muß man einige Vorsicht anwenden (kurzes Stehen der Analyse nach der Zersetzung mit HNO_3 vor der Zugabe von Pyrophosphat), dann gelingt aber auch die direkte Bestimmung des Kupfers bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Eisen (bis auf einen Gehalt von etwa 1,5% Fe in der Legierung) ganz einwandfrei.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung muß unbedingt gegen Reinkupfer geschehen. Bei Verwendung der Jodid-Jodat-Methode findet man z. B. eine Normalität der Lösung, die 4—5‰ unter derjenigen liegt, die bei Verwendung von Reinkupfer gefunden wird.

2. Ausführung als Betriebsanalyse bei der Bestimmung von Kupferlegierungen.

Die oben erwähnte Methode wird in unserem Laboratorium als Betriebsverfahren benutzt. Im Jahre 1940 wurden von einem Analytiker 32400 Bestimmungen ausgeführt (ein Analytiker kann täglich etwa 175 Bestimmungen ausführen).

Bei einer solchen Analysengeschwindigkeit sind indessen besondere, aber leicht erhältliche Einrichtungen notwendig. Mittels einer Dämpfungswaage werden die Probespäne in 300 *ccm* Erlenmeyerkolben eingewogen. Je 24 Kolben werden auf eine Aluminiumplatte gestellt, von der sie nicht eher entfernt werden, bis sie zum Titrieren gelangen. Die Reagenzien werden mittels automatischer Pipetten (5 *ccm* und 10 *ccm*) zugegeben. Die Pipetten werden von Hand über die Kolben hinweg geführt; dabei wird in jeden Kolben die nötige Reagensmenge einfach durch eine Drehung des Hahns um 180° gegeben.

Zum Lösen der Proben stellt man die Aluminiumplatte mit den 24 Kolben auf eine regulierbare, elektrisch geheizte Silicium-Eisenplatte.

Für die Titrierungen wird eine automatische „Derona"-Bürette verwendet (Nullstellung jedesmal kontrollieren!).

Es wird möglichst zu jeder Analyse so viel Probematerial eingewogen, daß man immer annähernd die gleiche Kupfermenge zu titrieren hat

[1]) A. D. Mitchell und A. M. Ward, Modern Methods in Quantitative Chemical Analysis, S. 67 (1932).

(etwa 0,20 *g* Cu); man kann dann ohne Rücksicht auf die Büretteneichung und auf den „Nachlauf" der Bürette titrieren, wenn man die Titerstellung auf Reinkupfer in derselben Weise ausgeführt hat. Auch die Berechnungsgeschwindigkeit wird dadurch sehr gesteigert.

Die Genauigkeit der Betriebsanalysen ist bei dieser Ausführungsform $2^0/_{00}$ (relativ).

3. Direkte Kupferbestimmung in Zinnbronzen.

Bei der Bestimmung von Zinn in Kupferlegierungen durch Aufschluß der Legierung mit Salpetersäure fällt das ZinnIV-oxyd bekanntlich immer mit Kupfer (und anderen Verunreinigungen) aus. Das mitgerissene Kupfer (u. a.) haftet an der Zinnsäure ziemlich fest, so daß ein vollkommenes Auswaschen unmöglich ist. Um zu untersuchen, inwieweit diese Adsorption von Bedeutung ist, wenn die Kupfertitration in Lösungen, die viel Zinnsäure aufgeschlämmt enthalten, vorgenommen wird, wurden drei verschiedene Kupfer-Zinn-Legierungen hergestellt, und zwar mit 6%, 20% und 40% Zinn.

Der Kupfergehalt wurde auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt:

I. Durch direktes Titrieren nach der oben erwähnten Methode (in Präzisionsausführung) ohne vorhergehende Abtrennung des Kupfers und ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene ZinnIV-oxyd.

II. Durch Titrieren des Kupfers nach dieser Methode, nachdem die Trennung von Zinn als Sulfid nach H. Biltz und W. Biltz[1]) vorgenommen worden war. (Einige Bemerkungen zu dieser Abtrennung findet man unter 4.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Tabellen I (Spalte 2 und 4), II und III (S. 348) wiedergegeben.

Über die Bedeutung der Spalte 3 in Tabelle I findet man näheres in dem folgenden Abschnitt.

Bei der Trennung wurde die Sulfidschmelze mit KCl versetzt (nicht mit NH_4NO_3, siehe unter 4) und das Kupfersulfid nach dem Abfiltrieren mit 2%iger,Natriumsulfid enthaltender KCl-Lösung gewaschen. Die Auflösung des abgetrennten Kupfersulfids geschah durch Aufschluß mit Salpetersäure-Schwefelsäure.

In Tabelle I sind die mittleren Streuungen der Einzelanalysen angegeben (ε). Diese Streuungen sind bei dem direkten Titrieren und der richtig ausgeführten Trennung (6 Stdn. Digerieren) wohl klein, aber doch bedeutend größer als bei dem Titrieren von Reinkupfer. Ein Teil der Schwankungen kann hier durch eine geringe Inhomogenität der Legierung hervorgerufen worden sein.

---

[1]) Ausführung quantitativer Analysen, 2. Aufl., S. 249, 250 (1937).

Tabelle I.
(Bronze mit 20% Zinn.)

Titerstellung von $Na_2S_2O_3$ auf Reinkupfer *mg* Cu/*ccm*	Gefunden % Cu durch: direktes Titrieren (I)	Titrieren nach Trennung (II) Digerieren auf dem Wasserbad 2 Stunden	6 Stunden
8,085	79,77	78,77	79,69
8,074	79,84	78,74	79,75
8,071	79,75	78,74	79,84
8,064	79,69	78,83	
3 Wochen später	79,65	78,51	3 Wochen später
8,076	79,58	78,87	79,60
8,078	79,63	78,33	79,63
8,081	79,63	78,51	79,69
8,072			
Mittel: 8,076	79,69	78,66	79,70
ε : 0,3 ‰	ε : 1,1 ‰	ε : 2,5 ‰	ε : 1,1 ‰

In Tabelle II findet man ähnliche Bestimmungen für eine Bronze mit 6% Zinn. Die mit I bezeichnete Reihe enthält die Ergebnisse bei direktem Titrieren, die mit II bezeichnete die Analysenresultate, nachdem die Trennung des Kupfers von Zinn durch das erwähnte Verfahren vorgenommen ist.

Tabelle II.
(Bronze mit 6% Zinn.)

% Cu gefunden nach I	II
93,76	93,83
93,65	93,89
93,78	93,91
93,72	93,66
93,75	93,80
93,81	93,82
93,69	93,77
Mittel: 93,74	93,81
($\varepsilon = 0{,}6$ ‰)	($\varepsilon = 0{,}9$ ‰)

Tabelle III.
(Bronze mit 40% Zinn.)

% Cu gefunden nach I	II
58,94	59,00
58,99	58,89
59,00	58,81
59,07	58,83
58,99	58,95
58,99	58,73
59,00	58,95
59,00	58,88
($\varepsilon = 0{,}7$ ‰)	($\varepsilon = 1{,}6$ ‰)

Bei den Kupferbestimmungen in sehr hochprozentigen Zinnbronzen traten gewisse Schwierigkeiten auf. Der Aufschluß mit Salpetersäure allein nahm sehr viel Zeit in Anspruch; außerdem war der Endpunkt schwer zu erkennen. Die Titrationsergebnisse waren sehr schwankend und

lagen zu niedrig. Vier Einwagen derselben Probe wurden in der Hitze mit Salpetersäure etwa 4 Stdn. aufgeschlossen. Sie ergaben 58,01 — 57,60 — 57,71 — 58,30% Cu; Sollwert: 58,88% Cu.

Mit Königswasser geht der Aufschluß schnell vonstatten. Es entsteht eine klare Lösung, die einigemal mit Salpetersäure abgeraucht wurde, um die Salzsäure zu entfernen. Bei den Titrationen wurden auch hier zu niedrige Ergebnisse erhalten, die bedeutende Schwankungen erkennen ließen: 58,71 — 58,73 — 58,75 — 58,63 — 58,56 — 58,44 — 58,54 — 58,38; Sollwert: 58,88%. Die auf diese Weise ausgefällte Zinnsäure adsorbiert offenbar hier nicht unbedeutende Mengen Kupfer, die nicht mittitriert werden können; ihr Betrag hängt von der Vorbehandlung ab.

Wir versuchten jetzt, die Legierung in Königswasser zu lösen und die Salzsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure zu beseitigen. Nach dem Auflösen in Königswasser wurden 5 *ccm* konz. Schwefelsäure zugegeben; darauf wurde bis zum starken Rauchen erhitzt. Die Wand des Erlenmeyerkolbens wurde flambiert, abgekühlt, mit Wasser gespült, darauf wurde wieder zum Rauchen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 10 *ccm* Salpetersäure (1:3) zugegeben; dann wurde wie üblich[1]) verfahren. Die Resultate waren jetzt sehr befriedigend, wie aus Tabelle III (S. 348) hervorgeht. Unter I sind die nach unserer Methode erzielten Ergebnisse wiedergegeben, unter II die nach dem oben besprochenen Trennungsverfahren erhaltenen Werte.

4. Bemerkungen zu dem Abtrennungsverfahren nach H. Biltz und W. Biltz[2]).

Diese Trennungsmethode ist ursprünglich für die Analyse von Weißmetallen von H. Biltz[3]) entwickelt worden. Sie beruht auf der Löslichkeit der Sulfide von Zinn usw. und der Unlöslichkeit der Sulfide von Kupfer usw. in Na_2S-Lösung. Nach H. Biltz und W. Biltz löst man 1 *g* der Legierung in Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Dann gibt man 10 *g* Natriumsulfid ($Na_2S.9\,H_2O$) und 0,2 bis 0,3 *g* Schwefel zu, erhitzt bei niedriger Temperatur ½ Stde., so daß das Natriumsulfid in seinem eigenen Krystallwasser schmilzt, ohne daß nennenswerte Verluste an Wasser eintreten. Danach gibt man in kleinen Anteilen 100 *ccm* kochendes Wasser zu, die einige Gramm NH_4NO_3 oder KCl enthalten, und digeriert auf dem Wasserbad ½—1 Stde. Man filtriert die Sulfide ab und wäscht mit wenig Natriumsulfid enthaltendem Wasser und dann mit NH_4NO_3 enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser aus.

Bei diesen Untersuchungen haben wir so viel von der Probe für den Aufschluß eingewogen, wie etwa 0,20 *g* Cu entspricht, also 0,4—0,2 *g* Legierung. Es zeigte sich, daß die Methode nur mit einer gewissen Vorsicht verwendbar war, aber dann sehr gute Ergebnisse lieferte.

[1]) S. Kühnel Hagen, a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Diese Ztschrft. **66**, 257 (1925).

α) Die Verwendung von NH_4NO_3 oder KCl.

Die Zugabe von Salzen hat den Zweck, das Ausflocken der Sulfide zu begünstigen und bei dem Auswaschen das Peptisieren zu verhindern. Die Verwendung von NH_4NO_3 bei dem Digerieren hat sich nun als nicht vorteilhaft erwiesen. Bei der Bestimmung von Kupfer fielen die Resultate immer zu niedrig aus. Auch bei längerem Digerieren auf dem Wasserbad (2—6 Stdn.) zeigte sich immer, wenn man nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfids das Filtrat auf die Hälfte einengte, ein schwarzer Niederschlag von CuS. Das Gleichgewicht:

$$Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + HS' + OH' \rightleftarrows CuS + 4\,NH_3 + H_2O$$

war also nicht genügend weitgehend nach rechts verschoben, sodaß deshalb das Kupfersulfid nicht quantitativ ausgefällt wurde.

Wir haben deshalb bei diesen Untersuchungen immer nur KCl benutzt.

β) Das Digerieren auf dem Wasserbad.

Bei Verwendung von KCl hat sich ein ½—1stündiges Digerieren auf dem Wasserbad bei unseren Versuchen als nicht genügend erwiesen. Auch 2 Stdn. genügten nicht, um die quantitative Ausfällung des Kupfersulfids herbeizuführen. Die Spalte 3 in Tabelle I (S. 348) gibt die Resultate derartiger Untersuchungen wieder. Als Sollwert muß man 79,69% annehmen (Mittel aus den Ergebnissen der Spalte 2 und 4), es wurde auf diesem Wege also um etwa 1,3% zu wenig Kupfer gefunden. In Übereinstimmung hiermit war die Streuung der Einzelbestimmungen auch ziemlich groß (2,5‰). Außerdem zeigte sich bei dem Einengen sämtlicher Filtrate immer ein Niederschlag von Kupfersulfid.

Bei diesen Untersuchungen haben wir deshalb immer das Digerieren auf dem Wasserbad auf 6 Stdn. ausgedehnt und die Proben über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Methode erwies sich dann als sehr zufriedenstellend.

(Allerdings haben wir nur 2 *g* KCl angewendet. Ob man mit mehr KCl und nur ½—1 Stde. oder mit 2 *g* KCl in weniger als 6 Stdn. auskommen konnte, wurde nicht untersucht. Es wurde nur gezeigt, daß man bei Verwendung der Methode mit einer gewissen Vorsicht vorgehen muß).

γ) Die Aufarbeitung der abgetrennten Sulfide.

Weil das Auflösen von Kupfersulfid in Salpetersäure oft gewisse Schwierigkeiten bietet und da die Anwesenheit von Schwefelsäure die Kupfertitration nicht beeinträchtigt, haben wir es vorgezogen, das Filter mit dem CuS-Niederschlag mit Schwefelsäure und Salpetersäure zu zerstören. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben gegeben, darauf werden 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und etwas konz. Salpetersäure zugefügt und bis zum Entweichen von SO_3-

Dämpfen erhitzt. Dann kühlt man ab, setzt 10 *ccm* Salpetersäure (1:3) zu und verfährt danach wie gewöhnlich bei der Titration. (Bei Anwesenheit von Schwefelsäure ist der Farbumschlag oft von Blau nach Rosa, aber eben so scharf wie sonst.)

5. Direkte Kupfertitration in eisenhaltigen Zinn-Bronzen.

Bei Gegenwart von Eisen muß man vor der Titration des Kupfers das FeIII-Ion maskieren. Der Bequemlichkeit halber wird dazu eine gesättigte Lösung von Natriumpyrophosphat[1]) benutzt. Zu jeder Analyse wurden dann vor der Zugabe von Rhodanid und Jodid 10 *ccm* gesättigter Pyrophosphatlösung zugegeben. Bei der Analyse von Kupfer und Messing gelingt dann die Kupferbestimmung ohne besondere Vorsicht. Zum Beispiel wurde eine Titerstellung von Thiosulfat teils auf 0,2 *g* Reinkupfer (1) und teils auf 0,2 *g* Reinkupfer, denen 3,2 *mg* Eisen als Nitrat zugegeben wurden (2), ausgeführt. Die Ergebnisse stimmen gut überein:

I (Ohne Eisen und Pyrophosphatlösung):

8,061 — 8,058 — 8,065 — 8,063 = 8,062 *mg* Cu/*ccm*

II (1,6% Eisen und 10 *ccm* Pyrophosphatlösung):

8,069 — 8,072 — 8,069 — 8,069 = 8,070 *mg* Cu/*ccm*.

(Der Unterschied der beiden Befunde ($1^0/_{00}$) ist ohne Bedeutung, aber jedenfalls höher als gewöhnlich bei Titerstellungen. Er kann vielleicht darauf deuten, daß die Maskierung des Eisens nicht vollständig ist.)

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn neben Eisen zugleich Zinn anwesend ist.

Die Versuchslösungen wurden hergestellt durch einfache Zersetzung der Bronzen auf die gewöhnliche Weise mit 10 *ccm* Salpetersäure (1:3), indem zunächst 3,2 *mg* Eisen als Nitratlösung zugegeben wurden. Dann wurden 10 *ccm* gesättigte Natriumpyrophosphatlösung zugefügt, worauf wie üblich vorgegangen wurde. Die Resultate sind in Tabelle IV (S. 352) wiedergegeben.

Man sieht also, daß ein Zusatz von Pyrophosphat zu niedrige Kupferwerte gibt, wenn zugleich Zinn anwesend ist.

Ganz zufällig wurden nun einige Proben nach dem Zersetzen mit Salpetersäure bis zum nächsten Tag hingestellt, ehe Pyrophosphat zugegeben und die Titration vorgenommen wurde. Diese Analysen gaben jetzt zufriedenstellende Resultate:

93,65 — 93,61 — 93,69 = 93,65% Cu (Sollwert: 93,78%).

Nach diesem Befund scheint eine „Alterung" der Zinnsäure notwendig zu sein, ehe man das Pyrophosphat zugibt. Auch ist es möglich, daß es auf ein vollständiges Ausfällen der Zinnsäure ankommt.

---

[1]) A. D. Mitchell und A. M. Ward, a. a. O.

Tabelle IV.

	Gefunden % Cu	Mittel % Cu
6% Zinn enthaltende Bronze mit 1,6% Eisen. Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 93,78% Cu.	93,11 93,27 92,39 92,87	92,91
20% Zinn enthaltende Bronze mit 1,6% Eisen. Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 79,69% Cu.	79,10 79,21 79,17 79,23	79,18
20% Zinn enthaltende Bronze ohne Eisen. Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 79,69% Cu.	79,03 79,21 79,34 79,12	79,18

Die nachfolgenden Versuche (Tabelle V) bestätigen diese Annahme.

Tabelle V.

	Gefunden % Cu	Mittel % Cu
6% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Sofortiger Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 93,78% Cu.	92,92 93,28 93,24 92,68	93,03
6% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Zusatz von Pyrophosphat nach 24 Stdn. Sollwert: 93,78% Cu.	93,59 93,74 93,63 93,67	93,66
20% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Zusatz von Pyrophosphat nach 24 Stdn. Sollwert: 79,69% Cu.	79,77 79,78 79,63	79,73

Das „Altern" kann auch durch kurzes Erhitzen oder durch Verwendung von stärkerer Salpetersäure erreicht werden. Die Tabelle VI (S. 353) enthält einige Beispiele dafür.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, läßt sich die direkte Kupfertitrierung (ohne Trennung) auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Eisen unter Benutzung von Pyrophosphat als Maskierungsmittel verwenden, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß die Proben nach dem Auf-

schluß mit Salpetersäure und vor der Zugabe von Pyrophosphat heiß eine kurze Zeit sich selbst überlassen werden. Bei Verwendung von Salpetersäure 1:3 genügt ½ Stde. und bei Salpetersäure 1:1 etwa 10 Min.

Tabelle VI.

Gruppe		Gefunden % Cu		Mittel % Cu
I	20% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Salpetersäure 1:3. Schwaches Kochen $1^1/_2$ Stdn. vor Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 79,69% Cu.	79,68 79,82 79,77 79,67		79,74
II	Wie oben. Erhitzen von etwa ½ Stde. bis nahe zum Kochen. Sollwert: 79,69% Cu.	79,70 79,63 79,82 79,70	79,70 79,67 79,63 79,66	79,69
III	20% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Salpetersäure 1:1. Nach dem Auflösen sofortiger Zusatz von Pyrophosphat. Sollwert: 79,69% Cu.	79,56 79,60 79,56 79,60		79,58
IV	Wie oben. Nach dem Auflösen 10 Min. Stehenlassen zum freiwilligen Abkühlen. Sollwert: 79,69% Cu.	79,58 79,61 79,63 79,58	79,65 79,67	79,62
V	6% Zinn enthaltende Bronze mit Eisen. Wie Gruppe IV. Sollwert: 93,78% Cu.	93,88 93,67 93,81 93,82 93,88		93,81

Zusammenfassung.

1. Das Prinzip, die Genauigkeit und die Störungen einer früher veröffentlichten Titrationsmethode zur Bestimmung von Kupfer werden besprochen.

2. Die Ausführung als Betriebsanalyse wird kurz erwähnt; es können etwa 175 Analysen je Tag und Analytiker bei einer mittleren Genauigkeit bei Betriebsausführung von $2^0/_{00}$ (relativ) durchgeführt werden.

3. Es wird gezeigt, daß diese Ausführungsform auch bei Zinnbronzen mit bis zu 20% Zinn ohne irgendwelche Vorsicht unverändert verwendbar ist. Bei sehr hohen Zinngehalten (die wohl kaum von praktischer Bedeutung sind, jedoch etwas analytisch-theoretisches Interesse haben

mögen) muß man ein besonderes Aufschlußverfahren verwenden, das darin besteht, daß man mit Königswasser aufschließt und dann mit Schwefelsäure abraucht.

4. Einige Fehlermöglichkeiten bei dem Abtrennungsverfahren nach H. Biltz und W. Biltz werden besprochen.

5. Anwesendes Eisen läßt sich mit Pyrophosphat maskieren. Ist Zinn aber gleichzeitig anwesend, so muß man nach dem Aufschluß die Proben einige Zeit in der Hitze sich selbst überlassen (10 Min. bis ½ Stde., abhängig von der Konzentration der benutzten Salpetersäure), um eine oft sehr bedeutende Adsorption von Kupfer zu vermeiden, die durch die gleichzeitige Anwesenheit von Zinnsäure und Pyrophosphat bedingt ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Klockmann. Edith Kroupa.

Potentiometrie. Analysenverfahren. Über ein Verfahren zur Bestimmung von Kupfer und Molybdän nebeneinander in Stahl berichtet E. Schaefer[1]). Es handelt sich im Prinzip um die stufenweise Titration beider Metalle mittels TitanIII-chloridlösung, wobei zunächst CuII zu CuI, darauf MoVI zu MoV reduziert wird. Beide Endpunkte sind durch etwa gleichgroße Potentialsprünge gekennzeichnet (Abbildung 53). Die Umschlagspotentiale ε_U (gegen die gesättigte KCl-Kalomelelektrode gemessen) liegen bei etwa + 200 bzw. 0 Volt. — *Arbeitsvorschrift:* 1 *g* Stahl wird in einem 600 *ccm*-Becherglas in 15 *ccm* einer Mischung von 1 Teil Salpetersäure (D 1,2) und 2 Teilen Salzsäure (1 + 1) unter mäßigem Erwärmen gelöst. Nach dem Verkochen der Stickoxyde wird die Lösung zur Sirupdicke eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit 5 *ccm* konz. Salzsäure auf, verdünnt mit heißem Wasser auf 100 *ccm* und kocht nach Zusatz von einigen Stückchen EisenII-sulfat kurz auf. Dann wird unter kräftigem Schütteln eine gesättigte Natriumsulfidlösung so lange tropfenweise zugesetzt, bis nach dem Verschwinden der Farbe des dreiwertigen Eisens ein starkes Schäumen die beendete Fällung anzeigt (in den meisten Fällen genügen etwa 10 *ccm* der Na_2S-Lösung). Beim Verdünnen mit sie-

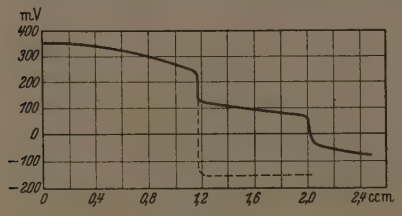


Abb. 53.

Potentialkurven der Kupfer- und Molybdäntitration nebeneinander durch TitanIII-chlorid.

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 297 (1937/38).

dendem Wasser auf 500 *ccm* ballt sich der Sulfidniederschlag zusammen; er kann nach kurzem Absitzenlassen entweder auf ein Weißbandfilter abfiltriert oder in einen Glasfiltertiegel mit Filterpolster abgesaugt werden. Nach dem Auswaschen mit kalter verdünnter Salzsäure (1 + 20) verascht man im Porzellantiegel bei 450°, löst den Glührückstand im Tiegel in wenig konz. Salzsäure und spült die Lösung ohne Rücksicht auf einen ungelöst zurückbleibenden Rest (in der Hauptsache Kieselsäure) in ein kleines Becherglas. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wird mit NH_3 in geringem Überschuß versetzt, der Niederschlag filtriert und gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Abkühlen gibt man 10 *ccm* Salzsäure (1 + 1) im Überschuß und 5 *ccm* einer 10%igen Kaliumrhodanidlösung zum Filtrat, bringt die Lösung mit Wasser auf 200 *ccm* und titriert tropfenweise mit TitanIII-chloridlösung bis zum ersten Wendepunkt, der mit dem plötzlichen Auftreten einer durch reduziertes Molybdän hervorgerufenen rotbraunen Färbung zusammenfällt. (Daher kann man, falls in der Lösung nur Kupfer vorhanden ist oder man nur das Kupfer bestimmen will, auch ohne potentiometrische Einrichtung — nach Zusatz einer kleinen Menge Molybdänlösung als Farbindikator — auf diesem Wege auch eine rein visuelle Kupferbestimmung ausführen.) Nach Beendigung der Kupferreduktion wird langsam weitertitriert, bis das Galvanometer bei Verwendung einer gesättigten KCl-Kalomelelektrode durch den Nullpunkt der Skala geht.

Molybdän + Wolfram enthaltende Stähle (Probe 1 *g*) werden in 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und 15 *ccm* Salzsäure-Salpetersäuremischung (wie oben) gelöst. Überschüssige Salz- und Salpetersäure werden durch Abdampfen, geringe Reste von Salpetersäure durch nochmaliges Abdampfen nach Zusatz von 5 *ccm* Salzsäure entfernt. Dann wird die Lösung mit heißem Wasser auf 500 *ccm* verdünnt, wobei sich oft ein weißer Niederschlag von Eisenphosphat ausscheidet. Ohne Rücksicht darauf wird in der oben beschriebenen Weise mit Natriumsulfidlösung gefällt. Um das Eisenphosphat und kleine Mengen mitausgefallenen Eisensulfids zu lösen, setzt man nach beendeter Fällung unter kräftigem Rühren tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis der Niederschlag eine rein dunkelbraune Färbung annimmt. Nach kurzem Stehenlassen wird filtriert und wie oben weiterbehandelt. — *Molybdän + Kobalt enthaltende Stähle* werden wie üblich gelöst, jedoch empfiehlt es sich hier, die Fällung nicht mit Natriumsulfid, sondern nach Verdünnen mit heißem Wasser auf 500 *ccm* mit gasförmigem Schwefelwasserstoff vorzunehmen. — Stähle, die sich in Salzsäure-Salpetersäuregemisch nicht oder nur unvollkommen lösen, werden, sofern sie kein Wolfram enthalten, zunächst in 15 *ccm* Säuremischung (Stahlprobe 1 *g*) bis zum Aufhören der Gasentwicklung behandelt und dann nach Zusatz von 15 *ccm* 60%iger Perchlorsäure bis zur völligen Lösung erhitzt. Nachdem die Lösung sich etwas abgekühlt hat, wird mit heißem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und dann mit Natriumsulfidlösung gefällt. Enthält der Stahl Wolfram, so wird er in 10 *ccm* Phosphorsäure +15 *ccm* Säuremischung, alsdann in Perchlorsäure gelöst. Da die Lösung für eine restlose Molybdänfällung zu viel Säure enthält, wird deren Überschuß durch

Zugabe von Ammoniak so weit abgestumpft, daß ein entstehender Niederschlag nur noch schwer in Lösung geht. Es schließt sich Verdünnen auf 500 *ccm* und Fällen mit Natriumsulfid oder Schwefelwasserstoff an. — Die Genauigkeit ist auf Grund zahlreicher Beleganalysen als sehr befriedigend zu bezeichnen. Die Originalarbeit enthält einige weitere Einzelheiten.

Über die potentiometrische Titration von Cer, Lanthan und Thorium mit Ferrocyanid berichten F. M. Schemjakin und W. A. Wolkowa[1]). Die gleichzeitige Titration von *Cer* und *Thorium* ergibt zwei Wendepunkte, deren zweiter der Summe Ce +Th entspricht. Bei der potentiometrischen Bestimmung des in 30%igem Alkohol gelösten *Lanthansalzes* wird eine ähnliche Kurve wie bei Thorium erhalten. Die gleichzeitige Titration aller drei Elemente, deren Salze in 30%igem Alkohol gelöst sind, liefert bei 70° eine Kurve mit zwei Wendepunkten, deren erster die Ausfällung des Cers, deren zweiter die Summe der drei Elemente anzeigt.

Einige Möglichkeiten der potentiometrischen Wolframbestimmung werden von A. K. Babko[2]) untersucht. Ein zweckmäßiges Verfahren ist die Reduktion zur fünfwertigen Stufe mit anschließender Titration zum sechswertigen Salz, und zwar unter Einhaltung einer möglichst hohen Salzsäurekonzentration. Die Reduktion erfolgt mit Wismutamalgam bis zur hellblauen Färbung, die Oxydation bis zu einem Potential von +0,40 Volt. Nähere Einzelheiten der praktischen Ausführung sind aus dem Bericht des Zentralblatts nicht zu ersehen, dagegen sind noch die folgenden Feststellungen des Verfassers erwähnenswert: Reduktion zum vierwertigen Wolfram ist unbequem; die Reduktion zur dreiwertigen Stufe mit Blei-Amalgam bei 50° führt zu einem Komplex $(W_2Cl_9)'''$, dessen Übergang in WolframV-Ion unscharf erfolgt. Die Reduktion mit Blei-Amalgam in der Kälte führt zu dem roten Komplex $(WCl_5)''$. Die vollständige Reduktion zu dieser Stufe geht jedoch sehr langsam vor sich, so daß es bei Verwendung von Blei-Amalgam bequemer ist, nur bis zum Beginn der Bildung des roten dreiwertigen Komplexes zu reduzieren, alsdann bis zur fünfwertigen Stufe (+0,10 Volt) zurückzuoxydieren und von hier ab bis zu einem Potential von +0,35 Volt zu titrieren.

Titan, Eisen und Molybdän in Erzen, Schlacken und Ferrotitan bestimmen I. Martyntschenko und A. Schimko[3]) nach Aufschluß des Materials mittels Natriumsuperoxyds potentiometrisch, und zwar *Titan* mit Hilfe von ZinnII-salz. Die Summe *Eisen*+*Titan* wird, wie üblich, mit ChromII-chlorid ermittelt. Liegen *Eisen*, *Titan* und *Molybdän gleichzeitig* vor, so verfahren die Verfasser, etwa in der Weise, daß sie zunächst die Summe dieser Metalle titrieren, darauf die Menge an Titan und Molybdän und schließlich nach Reduktion des Molybdäns mit $Sn^{\cdot\cdot}$ das Titan allein bestimmen. (Einzelheiten der Ausführung

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 1328 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1411 (1937). — [2]) Bull. sci. Univ. Etat. Kiev. Ser. chim. (ukrain.) **1**, 147 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4400 (1937). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1297 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2220 (1937).

gehen aus der benutzten Literaturquelle nicht hervor; genauere Angaben wären besonders zu der stannometrischen Titantitration erwünscht. R. Kl.)

Zur potentiometrischen Bestimmung der Wirksamkeit von Peroxydasen bedienen sich B. B. Dey, S. Rengachari und M. V. Sitharaman[1]) des folgenden Prinzips: Hydrochinon wird durch Peroxydase in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zu Chinhydron oxydiert [B. B. Dey und M. V. Sitharaman[2])]. Der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd läßt sich durch Katalase (aus Ochsenniere) zerstören, worauf einerseits das entstandene Chinhydron (bzw. dessen Chinonanteil) in essigsaurer Lösung mittels Thiosulfats nach J. Rzymkowski[3]), andererseits das nicht oxydierte Hydrochinon in schwefelsaurer Lösung mit Dichromat nach I. M. Kolthoff[4]) titriert werden kann. — *Arbeitsweise:* Etwa 0,3 *g* reines Hydrochinon werden in ein trockenes reines Gefäß genau eingewogen und dieses in einem Dewargefäß in zerkleinertes Eis gebracht. Man fügt 5 *ccm* aus Natriumacetat und Salzsäure hergestellter Pufferlösung vom p_H-Wert 4,58 und 2 *ccm* 1%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, rührt 5 Min. lang kräftig mechanisch durch und gibt unterdes 5 *ccm* des zu untersuchenden Pflanzensaftes hinzu. Man liest die Zeit bei Beendigung der Zugabe ab, fügt nach genau 15 Min. 5 *ccm* n-Salzsäure hinzu, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen, nach einer weiteren Minute 5 *ccm* 1 n-Natriumacetatlösung, um die Salzsäure zu neutralisieren, und nach abermals 1 Min. 1 *ccm* des Kataseextrakts. Die Reaktion wird 15 Min. lang im Gang gelassen, worauf man mit frisch ausgekochtem destillierten Wasser von Zimmertemperatur auf 100 *ccm* auffüllt. Ein Blindversuch ohne Hydrochinon wird in genau gleicher Weise angesetzt und aufgefüllt. 20 *ccm* beider Lösungen werden in etwa 1,5 n-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung einer Pt-Elektrode mit Kaliumdichromat titriert. Die Pt-Elektrode ist wegen der „vergiftenden" Wirkung des Chinons nach jeder Titration auszuglühen. — Die Hydrochinontitration mit Thiosulfat wird zweckmäßig unter Anwendung einer Gold- und einer Veibelschen Chinhydronelektrode[5]) ausgeführt. Die Lösung soll 2 n an Essigsäure sein; die Thiosulfatlösung ist tropfenweise hinzuzufügen. Besonders in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfordert die Potentialeinstellung eine gewisse Wartezeit. Die Titration mit Dichromat liefert den Chinonanteil des Chinhydrons (= oxydiertes Hydrochinon), die Titration mit Thiosulfat ergibt den nicht oxydierten Anteil des Hydrochinons zuzüglich des Hydrochinonanteils im Chinhydron. Die Summe beider Mengen muß der Gesamtmenge des angewendeten Hydrochinons entsprechen. Die Abweichungen halten sich nach Zahlen der Verfasser durchweg unter 1%.

Bleititrationen mit Hilfe gepufferter Schwefelwasserstofflösungen sollen nach einer Mitteilung von G. L. Maheshwari und J. B.

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 390 (1936). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **8**, 479 (1931). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **31**, 371 (1925). — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [5]) S. Veibel, Journ. Chem. Soc. London **123**, 2203 (1923); vgl. diese Ztschrft. **83**, 54 (1931).

Iha[1]) für Pb-Konzentrationen unter 0,02 m zufriedenstellende Resultate liefern. Die Reagenslösung wird durch Auflösen von Natriumsulfid in einem aus gleichen Raumteilen 0,2 n-Natriumacetatlösung und 0,2 n-Essigsäurelösung gemischten Puffer hergestellt und, analog einer TitanIII-chloridlösung, in geschlossener Bürette unter Wasserstoff aufbewahrt. Die Haltbarkeit der Lösung ist unter dieser Voraussetzung über Erwarten gut, jedoch ist zur Kontrolle tägliche Titerstellung zu empfehlen, die in einfacher Weise mit Jodlösung erfolgen kann. Auch zur Titration selbst ist ein geschlossenes Gefäß erforderlich. Als Elektroden dienen ein Pt-Draht und die Kalomelelektrode, die Titration erfolgt auf Sprung. Ein Beispiel einer Titrationskurve (nach Zahlen der Verfasser) ist in Abb. 54 wiedergegeben.

In einer Folge von Arbeiten prüfen B. Singh und Mitarbeiter die potentiometrische Ausführbarkeit verschiedener oxydi- bzw. reduktometrischer Titrationen. Hierbei wird festgestellt, daß die Titration von ThalliumI-, ZinnII-, QuecksilberI-, AntimonIII- und ArsenIII-salzen [B. Singh und I. Ilahi (1)[2])], sowie von Rhodanid, Tetrathionat, Hydrazinsulfat, Permanganat[3]) und Dichromat[3]) [B. Singh und I. Ilahi (2)[4])] mittels *Kaliumjodats* in 4 n-Salzsäure zu ausgezeichnet scharfen Potentialsprüngen führt, die eine sehr genaue Bestimmung der genannten Stoffe ermöglichen. Die Verfasser lösen zu diesem Zweck jeweils die Einwage in 20 *ccm* Wasser + 25 *ccm* konz. Salzsäure. Bei Permanganat und Dichromat werden 50 *ccm* Wasser + 2 Mol Kaliumjodid + 60 *ccm* konz. Salzsäure angewendet. Als Titrierelektrode dient ein Platinblech. Belegzahlen der Verfasser lassen Abweichungen von durchschnittlich — 0,04% , im Höchstfall bis zu ± 0,4% erkennen. Auch mit *Kaliumchlorat* an Stelle des Jodats werden ausgeprägte Potentialsprünge und zuverlässige Werte erhalten, so bei der Titration von Jodid, EisenII-ammoniumsulfat, ThalliumI-, ArsenIII- und AntimonIII-salz [B. Singh und S. Singh (1)[5])]. Durch Einwirkung auf eine bestimmte Menge Jodid und Titrieren von dessen Überschuß können ebenso Bromat, Jodat, Permanganat und Dichromat bestimmt werden [B. Singh und

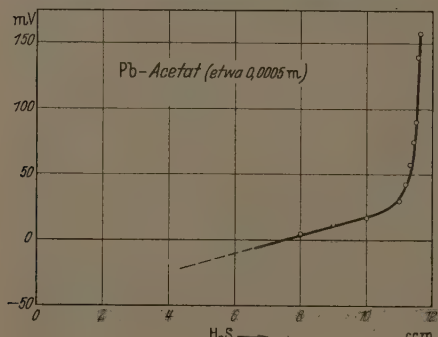


Abb. 54.

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **14**, 42 (1937). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **13**, 717 (1936). — [3]) Indirekt durch Umsetzung mit Jodid und Zurücktitrieren des Jodidüberschusses. — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. **14**, 376 (1937). — [5]) Journ. Indian Chem. Soc. **16**, 27 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1536 (1939).

S. Singh (2)[1])]. Die Titration des Jodidüberschusses wird in 5 n-salzsaurer Lösung bei 10° unter CO_2-Atmosphäre, Pt als Elektrode, vorgenommen. Endlich lassen sich oxydopotentiometrische Bestimmungen auch mit *Chloramin T*, der Natriumverbindung von *p-Toluolsulfochlorid* ($CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2N{<}^{Na}_{Cl} \cdot 3\,H_2O$) ausführen, von denen B. Singh und A. Rehmann (1)[2]) im einzelnen die Titration von Hydrochinon, Chinhydron, Hydrazinchlorid, Kaliumjodid, Natriumbisulfit und Natriumnitrit nennen. Auch diese Analysen erfolgen mittels einer Pt-Elektrode in meist salzsaurer Lösung bei Einwagen von 0,05—0,5 *g* Substanz. Die Chloraminlösung wird unter ständiger Bewegung der Flüssigkeit hinzugefügt. Im Falle des Nitrits wird umgekehrt die Lösung des letzteren zu der mit Essigsäure angesäuerten Chloramin T-Lösung gegeben. Die Titration von Jodid wird unter CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Indirekt lassen sich so auch Jodat, Permanganat, Dichromat und Chromat bestimmen [B. Singh und A. Rehmann (2)[3])], indem man die im Überschuß mit Jodid versetzte Analysensubstanz in Wasser löst, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und das gebildete Jod wie oben mit Chloraminlösung unter Kohlendioxyd zurücktitriert. — In einer weiteren Arbeit dieser Folge beschäftigen sich B. Singh und I. I. Malik[4]) mit den Reduktionsmöglichkeiten durch *Natriumsulfit*. Es wird gezeigt, daß Sulfit bei Anwesenheit eines Jodidüberschusses in saurer Lösung als quantitatives Reduktionsmittel für Jod, Dichromat, EisenIII-cyanid, KupferII-salz und Wasserstoffsuperoxyd Verwendung finden kann und in sämtlichen Fällen ausgeprägte Potentialsprünge erzeugt. Die Titrationen sind zum Schutz vor Luftoxydation unter Kohlendioxyd auszuführen. Bei der Titration von Wasserstoffsuperoxyd säuern die Verfasser zuerst an und mischen dann mit der Kaliumjodidlösung. Einige Tropfen Ammoniummolybdatlösung werden hier zur Katalyse der Reaktion hinzugefügt. Welche Zusatzmengen an Jodid und Säure für die einzelnen Fälle etwa in Frage kommen, ergibt sich aus den folgenden Daten einiger Beleganalysen:

$K_2Cr_2O_7$ (61 *mg*)	50 *ccm* 0,1 n-KJ-Lösung	30 *ccm* 10 n-H_2SO_4
$K_3Fe(CN)_6$ (411 *mg*)	25 *ccm* 2 n-KJ-Lösung	25 *ccm* 5 n-HCl
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (205 *mg*)	25 *ccm* 2 n-KJ-Lösung	5 *ccm* n-H_2SO_4
H_2O_2 (12 *mg*)	13 *ccm* n-KJ-Lösung	10 *ccm* n-H_2SO_4

Theorie und Anwendung auf theoretische Probleme. Einige Formeln bezüglich der Genauigkeit von Säure-Basen-Titrationen werden von S. Kilpi[5]) entwickelt. Es sei P die Pufferkapazität am Äqui-

[1]) Journ. Indian Chem. Soc. **16**, 95 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 434 (1940). — [2]) Journ. Indian Chem. Soc. **17**, 169 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 248 (1941). — [3]) Journ. Indian Chem. Soc. **17**, 173 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 249 (1941). — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. **14**, 435 (1937). — [5]) Suomen Kemistilehti (Acta chem. fenn.) **9**. A. **93**. B. **19** (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 937 (1937). Vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 46/49 (1936).

valenzpunkt. Der in Äquivalenten je Liter Lösung ausgedrückte Fehler ist gleich $\pm P \cdot \Delta p_H$. Am Endpunkt der Titration einer schwachen Säure beträgt $P\ 4{,}6.\sqrt{K_w \cdot c/K_A}$ bei der Verdrängungstitration eines Salzes einer schwachen mit einer starken Säure $4{,}6.\sqrt{K_A \cdot c}$. Führt man an Stelle von K_w das „Säurebasen-Ionenprodukt" beliebiger anderer Lösungsmittel ein, so gelten die genannten Gleichungen auch für diese.

Werte für das Normalpotential der Silber-Silberbromid-Elektrode bei Temperaturen von 5—40° haben B. B. Owen und Louise Foering[1]) ermittelt. $E_{O_{HBr}} = -E_{O_{AgBr}}$ wird (als Mittel aus je 5 Messungen) bei

5	10	15	20	25	30	35	40 Grad
mit 0,07986	0,07801	0,07599	0,07372	0,07128	0,06871	0,06600	0,06307 Volt

angegeben. Die Elektrode erscheint zuverlässig und gegen die üblichen Verunreinigungen der Reagenzien wenig empfindlich.

H. E. Bent und N. B. Keevil[2]) bedienen sich der Potentialmessung zur Ermittlung der freien Energie bei der Addition von Natrium an einige organische Verbindungen. Im Rahmen eines analytischen Berichts erübrigt es sich, auf Einzelheiten dieser mehr physikochemischen Arbeit einzugehen.

Ch. K. Ingold und H. G. G. Mohrhenn[3]) werten elektrometrische Titrationskurven bzw. daraus ermittelte Dissoziationskonstanten zur Berechnung von Molekulardimensionen aus. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Verhältnisse bei zweibasischen Säuren; den Messungen sind speziell die cis- und trans-Cyclopentan-1,2- und Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure zugrunde gelegt.

E. Cattelain und G. Couchet[4]) titrieren vergleichsweise Fumar-, Malein- und Bernsteinsäure. Die in der Originalarbeit wiedergegebenen Potentialkurven illustrieren die schon aus den Dissoziationskonstanten vorauszusagende Tatsache, daß am primären Salzpunkt lediglich Maleinsäure einen deutlichen Wendepunkt zeigt, während Fumar- und Bernsteinsäure (sämtlich in $^1/_{15}$ n-Lösung) nur gerade erkennbare Aufbiegungen der Titrationskurve aufweisen[5]). Ein ausgeprägter Potentialsprung wird bei allen drei Verbindungen an der Stelle des sekundären Salzes erhalten. Weitere analytische Gesichtspunkte werden nicht erörtert. R. Klockmann.

Mikrochemische Apparate. Über ein genaues Mikromanometer, das durch elektrischen Kontakt den Ablesefehler weitgehend ausschaltet, wird von C. C. Winding und F. H. Rhodes[6]) berichtet. Die Anordnung

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1575 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1228 (1936). — [3]) Journ. Chem. Soc. London 1935, S. 949. — [4]) Bull. Soc. chim. de France [5] **4**, 499 (1937). — [5]) Die Steilheit des Potentialsprungs am primären Salzpunkt hängt in direkter Proportionalität von dem Quotienten K_1/K_2 der ersten und der zweiten Dissoziationskonstante ab. K_1/K_2 beträgt für Fumar- und Bernsteinsäure nur etwa 25—30, für Maleinsäure etwa 2000 (R. Kl.). — [6]) Ind. Eng. Chem., Analytical Edition **10**, 665 (1938).

besteht im wesentlichen aus einem 13 *mm* weiten Glasrohr, das in Form eines flachen U gebogen (der waagerechte Teil mißt 52,5 *cm*, während die Schenkel 10 *cm* hoch sind) und in einem Rahmen montiert ist, der seinerseits auf einer mit drei Stellschrauben versehenen Basisplatte ruht. Der eine Schenkel verjüngt sich auf ein 7 *mm* weites und mit einer Olive versehenes Rohr, das zum Überziehen eines Gummischlauches dient, und ist etwa in halber Höhe mittels einer um das Rohr gelegten Klammer an einem Drehring-Gelenk fixiert. Der andere Schenkel trägt nahe dem oberen Ende eine waagerecht liegende ringförmige Platte, die am Rohr ebenfalls mit einer Klammer befestigt ist und auf der Spitze einer Mikrometerschraube aufruht, die eine Ablesung auf $\pm$ 0,01 *mm* ermöglicht und mit einem Träger auf der Basisplatte montiert ist. Das U-förmige Rohr kann demnach in einer vertikalen Ebene einseitig auf- und abbewegt werden, wobei es 15 *cm* von der Mikrometerschraube entfernt durch zwei vertikale Führungsschienen an einer Verschiebung in der Horizontalen gehindert wird. Der bewegliche Schenkel trägt ebenso wie der fixierte Schenkel einen Ansatz gleicher Dimensionen für eine Schlauchverbindung, der sich aber seitlich über der ringförmigen Platte befindet. Oben ist der Schenkel abgeschmolzen. In die so entstehende Kappe ist ein als Elektrode dienender Platindraht konzentrisch eingesetzt und ragt etwa 5 *cm* in den Schenkel hinein. Das Ende dieser Elektrode läuft in eine sehr feine Spitze aus, so daß ein punktförmiger Kontakt mit dem Mittelpunkt des Meniskus hergestellt werden kann. Die andere Elektrode tritt zwischen den Führungsschienen und dem beweglichen Schenkel in den waagerechten Rohrteil ein. Die Elektroden sind mit einem hochempfindlichen Thyratronrelais mit kleiner Glühlampe verbunden, das bereits auf Wasserleitungswasser oder destilliertes Wasser mit minimalem Salzgehalt anspricht und die Beschickung des Apparates mit Wasser der Dichte 1 ermöglicht. Vor der Messung wird der Apparat zunächst bei beiderseits offenen Schenkeln auf einen Nullpunkt eingestellt, indem man die Mikrometerschraube so weit senkt, daß die Spitze der Elektrode den Meniskus eben berührt. Dann wird der Apparat angeschlossen (der Überdruck wirkt auf den beweglichen Schenkel), worauf man die Mikrometerschraube sorgfältig wieder so weit senkt, daß der Kontakt neuerlich hergestellt ist. Die Differenz aus der sich nun ergebenden Einstellung und der Nullpunktseinstellung ergibt die Druckdifferenz bereits in Millimetern Wassersäule. Der Apparat ermöglicht die Messung von Drucken bis zu 2,5 *cm* Wassersäule. Da sich der Schenkel im Kreisbogen und die Mikrometerschraube in einer vertikalen Linie bewegt, ist die durch die Mikrometerschraube gemessene Distanz nicht völlig gleich dem durch das Ende der Platinelektrode zurückgelegten Weg. Bei einer Verschiebung des Schenkels um den Winkel α ergibt sich demnach ein geringfügiger Fehler Δd, der für Drucke von 2—2,5 *cm* bei einer Länge L des waagerechten Stückes von 52,5 *cm* nach der Formel: $\Delta d = L$ (tang α—sin α) 0,0102—0,0280 *mm* beträgt und als Korrektur in Rechnung gesetzt werden muß. Das Prinzip scheint auch für andere Untersuchungen, wie Volum- und Dichtemessungen kleiner unregelmäßiger Körper, oder zur Bestimmung der Dicke von Flüssigkeitsfilmen geeignet.

Ein Mikroviscosimeter (viscometer) für Probenmengen unter 0,1 *g*, das aber durch seine hohe Genauigkeit, die einfache und rasche Arbeitsweise für viscosimetrische Bestimmungen überhaupt mit gleichem Erfolg wie irgend ein Makroapparat verwendbar erscheint, wurde von J. R. Bowman[1]) konstruiert. Das Prinzip besteht darin, daß eine Flüssigkeitssäule bestimmter Länge in einer senkrecht stehenden Capillare aufgesaugt wird. Diese Flüssigkeitssäule passiert dann unter dem Einfluß der Schwerkraft nach unten fallend die Capillare, wobei die zum Durchmessen eines durch Marken bezeichneten Wegstückes erforderliche Zeit registriert wird. Der Apparat, der in einem Eisenrahmen eingebaut und etwa 60 *cm* hoch ist, weist zwei Capillaren verschiedener Weite für entsprechende Viscositätsbereiche mit je zwei Marken nahe dem unteren und einer Marke nahe dem oberen Ende auf, die zur Einhaltung konstanter Temperaturen mit Heizmänteln aus Glas umgeben sind. Hinter einem an der Vorderseite des Rahmens befestigten Schirm befindet sich eine Lampe und unmittelbar hinter dieser ein kleiner Dampfentwickler mit Rückflußkühler, der die Heizmäntel speist. Außerdem sind zwei Vakuumregler eingebaut, deren einer unter Verwendung von s-Tetrabromäthan den Druck am oberen Ende des Kühlers und somit die Temperatur der Capillaren festlegt, die an einem Thermometer abgelesen wird, dessen Kugel sich über der Flüssigkeit im Kochkolben befindet. Die andere Kontrollvorrichtung wird mit Kerosin beschickt und regelt den Unterdruck, mit dem die Probe in die Capillare gezogen wird. Bei genauen Bestimmungen muß dabei auf die Dichte der Probe Rücksicht genommen werden (für Petroleumprodukte genügt eine mittlere Dichte). Der Apparat hat durchweg Glasverbindungen. Die Heizung erfolgt elektrisch. Ein derartiges Viscosimeter kann auch mit Hilfe einer Thermometercapillare, an der mit zwei Stopfen ein Glasrohr als Kühlermantel befestigt wird, improvisiert werden. Zur Durchführung einer Bestimmung setzt man zunächst den Dampfentwickler in Gang und stellt dann durch Regelung des Unterdruckes die gewünschte Temperatur auf 0,01° C ein. Ein Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit wird vorteilhaft mit Hilfe einer kleinen Drahtschleife unten an die Capillare gehängt. Davon wird durch leichten Unterdruck eine bis zur untersten Marke reichende Flüssigkeitssäule aufgesaugt, worauf der Überschuß durch ein Filtrierpapier oder faserfreies Tuch abgenommen wird. Diese gemessene Flüssigkeitssäule wird nun durch Ansaugen bis über die obere Marke der bezeichneten Fallstrecke gehoben. Danach verbindet man durch Umschalten eines Dreiweghahnes mit dem Außendruck und notiert die Zeit, die der obere Meniskus zum Passieren der beiden Marken braucht. Für schwerere Flüssigkeiten kann man auch den kürzeren Weg zwischen der unteren Grenze der Fallstrecke und der für die Messung der Flüssigkeitssäule bestimmten Marke beobachten. Zwei Capillaren können demnach für vier Meßbereiche adjustiert werden. Die Reinigung der Capillaren erfolgt durch Spülen mit einigen Tropfen eines flüchtigen Lösungsmittels und durch gelegentliches Behandeln mit Chromschwefelsäure.

[1]) Ind. Eng. Chem., Analytical Edition **11**, 409 (1939).

Über ein hahnloses Mikroscheidegerät zur Trennung flüssiger Phasen (Abb. 55) berichtet F. Fabian[1]). Man bringt die zu scheidenden Phasen bei 0 in das Gefäß G und läßt wenn nötig absitzen. Nach Aufsetzen der Schliffkappe Kp bei S wird durch einen von L aus wirkenden gelinden Überdruck[2]) die unten befindliche Flüssigkeit durch die Capillare K, die ein Lumen von 0,05—0,1 *mm* aufweist, herausgedrückt und verläßt das Gerät bei A. Die Phasengrenze ist dann in der Capillare deutlich erkennbar. In dem Apparat, der sich bei verschiedenen Mikrooperationen, z. B. beim Ausäthern, nützlich erweisen dürfte, können Flüssigkeitsmengen von 0,1 *ccm* und wohl auch weniger praktisch verlustfrei getrennt werden.

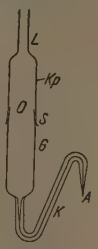


Abb. 55.

Ein Universalapparat für mikroanalytische Zwecke, der sich zum Trocknen von Mikrogefäßen und Niederschlägen, sowie zum Eindampfen bzw. Abrauchen von Flüssigkeiten eignet, wurde von F. Hecht[3]) konstruiert. Der Apparat (Abb. 56) besteht aus einem zylindrischen Mantel G aus Jenaer Glas von 5 *cm* Durchmesser, dessen unteres offenes Ende in einem Holzfuß von der Form eines Pyramidenstumpfes H eingepaßt ist. Auf den oberen, schwach konisch verlaufenden Teil ist ein mit seitlichem Staubfilter F[4]) versehener Absaugtrichter aus Jenaer Geräteglas luftdicht aufgeschliffen (Schliff Sch). Der Glasmantel ist am oberen Ende nach innen umgestülpt und bildet einen tiegelförmigen Innenraum T, dessen Wandung von einem, in dem so entstandenen Hohlraum befindlichen, etwas weiteren Kupferblechmantel M gleicher Form, aber ohne Boden, umschlossen wird. Die Heizung dieses Kupferringes erfolgt durch die Drahtwindungen W, die innerhalb eines Nickelblechzylinders B liegen. Der noch verbleibende leere Raum des Glaskörpers wird mit ausgeglühtem Asbest gefüllt, wobei eine Berührung der Füllung mit dem Holz durch einen Asbestring vermieden wird. Mit Hilfe der an dem Glasmantel angebrachten Häkchen ist dieser durch Stahlfedern am Holzfuß

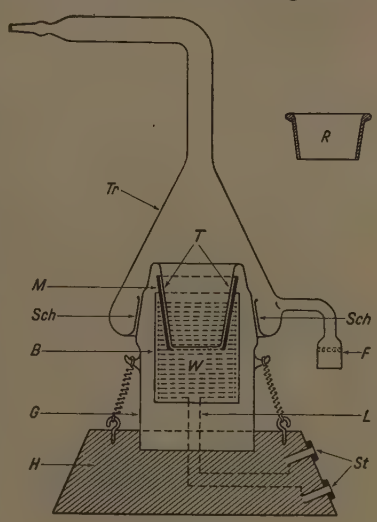


Abb. 56.

[1]) Mikrochim. Acta **2**, 332 (1937). — [2]) Der Verfasser adaptierte zu diesem Zweck eine Injektionsspritze. — [3]) Mikrochim. Acta **3**, 129 (1938). — [4]) Jenaer Glasnutsche 30a G 3, in deren „Kopfteil" etwas Watte eingebracht wird.

verankert. Die Stromzuleitung L geht von der Steckdose St durch den Holzblock zu den Heizwicklungen. An einem empirisch geeichten Zusatz-Regulierwiderstand können dann beliebige Temperaturen eingestellt werden. Der Absaugtrichter, der über eine Sicherheitsflasche mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, sitzt in der Wärme vollkommen dicht auf, läßt sich aber kurz nach dem Ausschalten des Stromes leicht abnehmen. Durch Einhängen eines entsprechend weiten Glaseinsatzes R in die tiegelförmige Einstülpung T können zwecks Eindampfens von Flüssigkeiten verschieden große Mikrobecher oder Tiegel eingesetzt werden. In diesem Luftbad kann man Flüssigkeiten ohne Spritzgefahr zum gelinden Sieden erhitzen, und auch das Abrauchen von Schwefelsäure kann mit der Anordnung verlustfrei durchgeführt werden. Etwa auftretende Kondensate sammeln sich in der Randfalte des Absaugtrichters, ohne das Staubfilter zu verunreinigen. Die Verwendung einer Absaugglocke ohne Einströmöffnung für Luft gestattet das Einengen und Trocknen unter vermindertem Druck. Der besondere Vorteil der Apparatur besteht darin, daß sie ein Abdampfen und Abrauchen ohne jede Verunreinigung der Luft des Arbeitsraumes ermöglicht und daher auch neben einer Waage in Betrieb gesetzt werden kann.

Einen billigen Mikrofiltertiegel beschreibt A. J. Bailey[1]). Zur Herstellung erhitzt man ein Pyrex-Glasröhrchen von 10 *mm* äußerem Durchmesser an der Schnittstelle, bis die rundgeschmolzenen Ränder nur mehr eine kleine Öffnung freilassen. Durch Aufpressen des noch weichen Glases auf eine Asbestscheibe wird ein ebener Tiegelboden hergestellt. Nach dem Erkalten schneidet man das Glasröhrchen auf die gewünschte Tiegelhöhe zu und schmelzt die Ränder glatt. Die untere enge Öffnung wird durch eine kleine, mit der Spitze nach unten gerichtete Glasträne aus Pyrexglas verschlossen. Die Spitze darf aber nicht aus dem Boden herausragen, da beim Aufstellen die darüberliegende Asbestschicht zerstört würde. Nun montiert man das Tiegelchen mit einem Stück Gummischlauch auf das Rohr eines Absaugkolbens und beschickt es mit einer Filtereinlage aus Asbest. Das Gerät bewährte sich fast so wie ein Platinfiltertiegel und kann bei anfänglich langsamem Erhitzen auch praktisch ohne Gewichtsverlust geglüht werden. Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann es infolge des geringen Gewichtes in einem Wägegläschen auf die Waage gebracht werden.

In einer ersten Mitteilung über die zu elektrometrischen Mikrotitrationen geeigneten Büretten beschreibt J. Mika[2]) eine Vorrichtung, die die exakte Titration einiger Hundertstelmilligramm-Äquivalente ermöglicht. Die für Farbindikation gebräuchlichen Mikrobüretten sind nämlich für diese Bestimmungen unzureichend. Eine von A. Benedetti-Pichler[3]) empfohlene Bürette mit oberem Hahn ist zwar die einfachste dem Zweck entsprechende Konstruktion, und die Größe der nacheinander abfallenden Tröpfchen stimmt bis auf einen mittleren Fehler von 1% überein, jedoch ist die Größe der Tröpfchen von dem Büretten-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 490 (1937). — [2]) Mikrochemie **25**, 109 (1938). — [3]) Diese Ztschrft. **73**, 200 (1928).

stand abhängig, was man bei der Bestimmung des Äquivalenzpunktes berücksichtigen muß. Bei Leitfähigkeitstitrationen treten trotzdem leicht Schwierigkeiten auf. Zudem muß zur Vermeidung des Benetzungsfehlers auf alle Fälle tropfenweise titriert werden, auch wenn der Verlauf der Titrationskurve nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes bestimmt werden soll. Ein weiterer Nachteil ist der Umstand, daß der Ausfluß, bevor sich der nötige Unterdruck eingestellt hat, nicht unterbrochen werden kann. Der Gebrauch dieser Bürette ist also nur dann empfehlenswert, wenn man keine allzuhohe Genauigkeit anstrebt. Die Konstruktion von R. Flatt[1]) dagegen, bei der die Maßlösung durch Einbringen von Quecksilber in ein Niveaurohr aus einer Capillare ausgedrückt wird, erwies sich nach Anbringung einiger Änderungen als geeignet zur Messung und Dosierung von kleinen und größeren Lösungsmengen (siehe Abb. 57). Der ursprünglich zur Dosierung des Quecksilbers verwendete Hahntrichter wird durch eine über dem Niveaurohr der Bürette montierte Anordnung mit einem Dreiweghahn (links) ersetzt. Der aufwärts stehende kurze Schenkel ist zugeschmolzen und einer der beiden anderen Schenkel steht mit dem höher gelegenen Vorratsgefäß für Quecksilber in Verbindung. Das Quecksilber wird nun dosiert, indem man das zugeschmolzene Rohr durch den Dreiweghahn mit dem Vorratsgefäß kommunizieren läßt. Das Quecksilber erfüllt teilweise den Hohlraum und wird nach Umdrehen des Hahnes durch den freien Schenkel ausgedrückt. Quecksilbermengen können so mit einer mittleren Genauigkeit von etwa 1% durch eine Umdrehung des Hahnes dosiert werden. Das Volumen des dosierten Quecksilbers muß mit den Abmessungen der Bürette in Einklang stehen, wenn man bestimmte Mengen Maßlösung entnehmen will. Die entsprechenden Formeln werden vom Verfasser angegeben. Der theoretischen Möglichkeit, die Menge beliebig zu verkleinern, steht die Unmöglichkeit gegenüber, das Durchmesserverhältnis der Bürettenschenkel beliebig zu steigern und die jeweils dosierte Quecksilbermenge unter eine bestimmte Grenze zu verkleinern. Es kann aber 0,001 *ccm* erfahrungsgemäß noch dosiert werden, so daß die Anordnung ein Arbeiten mit 0,1—0,2 n-Maßflüssigkeiten ermöglicht. Bei der in der Abbildung dargestellten endgültigen Form der Bürette besitzt die Meßcapillare eine lichte Weite von 1,0 *mm* und ist mit einer Teilung von 0,001 *ccm* versehen [0,001 *ccm* entspricht etwa 1,3 *mm* Länge[2])], wobei der graduierte Teil ein Volumen von 0,2 *ccm* hat. Die drei Erweite-

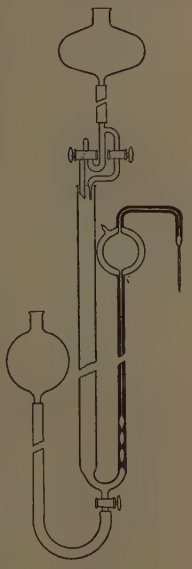


Abb. 57.

[1]) Helv. Chimica Acta **17**, 1513 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 210 (1935). — [2]) Eine Nacheichung kann durch Verschieben eines Quecksilberfadens und Vermessen der Länge desselben in verschiedenen Lagen erfolgen.

rungen fassen je 0,1 *ccm* (zwischen den an den nicht erweiterten Stellen der Capillare angebrachten Kreismarken), so daß insgesamt 0,5 *ccm* Maßflüssigkeit dosiert werden können. Die über der Meßcapillare befindliche, durch einen evakuierten Mantel isolierte Ausbauchung mißt im Durchmesser etwa 2 *cm*, der Schutzmantel 4 *cm*. Von der also in der Bürette befindlichen verhältnismäßig großen Menge Maßlösung stehen höchstens 0,002% mit dem Quecksilber in Berührung, so daß ein durch Einwirkung des Metalls auf die Lösung entstehender Fehler praktisch vernachlässigt werden kann. Die Ausflußcapillare wird durch Aufblasen des Röhrchens zu einer Kugel und entsprechendes Ausziehen derselben hergestellt und soll so fein sein, daß sie je Sekunde höchstens eine Meniskusbewegung von 2 *mm* zuläßt. Das Niveaurohr ist, um die Bürette vollständig mit Quecksilber füllen zu können, um etwa 5 *cm* länger als der capillare Schenkel und besitzt eine lichte Weite von 18 *mm*. An der tiefsten Stelle der Bürette befindet sich ein Ansatzrohr mit Hahn, das über einen starken Gummischlauch mit einem 200 *ccm* fassenden Niveaugefäß in Verbindung steht. Die Bürette und das Vorratsgefäß mit der Vorrichtung zum Dosieren des Quecksilbers befestigt man vorteilhaft am gleichen Stativ wie die Bürette. Dieses Vorratsgefäß soll 250 *ccm* fassen und möglichst breit sein, damit sich der Niveauunterschied des Quecksilbers während der Titration nicht wesentlich ändert. Man stellt es so hoch über der Dosierungsvorrichtung ein[1]), daß eine volle Umdrehung des linken Hahnes bei einem nützlichen Volumen[2]) des Dreiweghahnes von 0,7 *ccm* die Dosierung von genau 0,001 *ccm* Maßflüssigkeit bewirkt. Um die Maßflüssigkeit in die Bürette zu bringen, füllt man diese zunächst mit Hilfe des Niveaugefäßes vollständig mit Quecksilber, taucht die Ausflußcapillare in die in einem kleinen Becherglas befindliche Maßflüssigkeit und läßt ein Tröpfchen Quecksilber austreten. Durch Senken des Niveaugefäßes saugt man nun die Lösung so weit in die Bürette, daß der Meniskus des Quecksilbers etwa 1 *cm* unter der Nullmarke zu stehen kommt. Der untere Hahn wird nun abgesperrt und aus dem Vorratsgefäß so viel Quecksilber zugegeben, daß die Nullmarke fast erreicht wird. Zur genauen Einstellung unterbricht man den Zufluß des Quecksilbers, entfernt den Becher, wischt die Ausflußcapillare mit Filtrierpapier ab und saugt mit einem mit der Maßlösung befeuchteten Filtrierpapier eben die für die exakte Einstellung nötige Menge an Lösung aus der Spitze der Capillare. Zur einfachen Titration öffnet man den rechten Hahn der Dosierungsvorrichtung, wobei man bei richtiger Dimensionierung der Capillare durch Schließen des Hahnes den Ausfluß der Maßlösung augenblicklich unterbrechen kann. Genau 0,001 *ccm* Titrierflüssigkeit dosiert man durch Drehen des linken Hahnes in der beschriebenen Weise, einige Sekunden langes Abwarten, bis das Quecksilber zur Ruhe gekommen ist und weiteres Drehen des Hahnes, um das Quecksilber ausfließen zu lassen. Mit der Dosierung der folgenden Maßlösungsmenge

[1]) Die Quecksilberoberfläche im Vorratsgefäß liegt etwa 50 *cm* über der im gefüllten Hahn. Die Verbindung wird offenbar auch durch einen starkwandigen Gummischlauch hergestellt. — [2]) Das nützliche Volumen ist die Summe aus dem Volumen des zugeschmolzenen Schenkels und dem der Hahnbohrung.

soll etwa 1 Min. gewartet werden, um eine Stauung des Quecksilbers im Niveaurohr zu verhindern. Soll die ganze Titration in Anteilen von 0,001 *ccm* durchgeführt werden, so dosiert man vor Beginn der Titration 5—6 Maßlösungsanteile, wischt dann die Capillare ab und beginnt die Titration bei dem jeweiligen Bürettenstand. Im Lauf der Titration reicht die Bürettenspitze stets in die Probe. Um den Meniskus auf 0,0001 *ccm* genau ablesen bzw. schätzen zu können, verwendet man eine Ableselupe mit etwa 6facher Vergrößerung, die an der Bürette verschiebbar befestigt ist und einen Milchglasschirm besitzt. Wenn die Vorrichtung außerdem noch mit einem in die optische Achse gelegten Glasrohr von etwa 40 *mm* Länge und 2,5 *mm* innerem Durchmesser versehen wird, kann ein Wahrnehmungs- wie parallaktischer Fehler leicht vermieden werden.

Ein neues Fluorescenzphotometer zur Messung der durch sichtbares Licht erregten Fluorescenz (mit Zusatzgerät für ultraviolettes Licht) wird in der ersten Mitteilung seiner Beiträge zur quantitativen fluorescenz-photometrischen Mikroanalyse von H. Minibeck[1]) beschrieben. Das nach dem Prinzip eines Graukeilphotometers konstruierte Instrument[2]) von der Größe eines gebräuchlichen Mikroskops besitzt als Lichtquelle für Untersuchungen mit sichtbarem Licht eine gewöhnliche elektrische Lampe, an deren Stelle als Zusatzgerät eine Quarzlampe zur Erzeugung von ultraviolettem Licht treten kann. Die gewöhnliche elektrische Birne von Stabform ist von einem Zylinder umgeben, der zwei Schlitze aufweist, durch die das Licht in zwei symmetrisch angeordnete Blechgefäße, die zur Aufnahme der beiden Küvetten dienen, fällt. Das Fluorescenzlicht tritt im rechten Winkel zum erregenden Lichtstrahl aus und wird durch ein Spiegelsystem und ein Prisma so gelenkt, daß die von Probe und Standard ausgesendeten Strahlen zwei durch einen Mittelstrich getrennte Felder ergeben. Durch zwei isoliert verschiebbare und mit Zeigern versehene Graukeile, die in einen mit Zahnübersetzung beweglichen Rahmen eingefaßt sind und durch Drehknöpfe bewegt werden können, wird auf gleiche Lichtintensität gebracht. Die Ablesung erfolgt an einer Skala. Ein ausziehbarer Tubus mit zwei Blenden gestattet ein scharfes Abgrenzen des Gesichtsfeldes und günstiges Einstellen der Sehschärfe. Ein Glasfilter bestimmter Farbe, das in den Tubus eingesetzt werden kann, ermöglicht es außerdem, leichte Farbdifferenzen zwischen dem Fluorescenzlicht von Standard und Probe auszuschalten, während eine in den Tubus eingebaute verschiebbare Blende eine Verkleinerung des Gesichtsfeldes und somit das Arbeiten mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen (2—3 *ccm*, während die Normalmenge 6—8 *ccm* beträgt) erlaubt. Durch Einschalten eines Ultraviolettfilters zwischen Lampe und Küvetten kann die Ultraviolettstrahlung aus gewöhnlichem elektrischen Licht, die allerdings praktisch vernachlässigt werden kann, absorbiert werden. Für Untersuchungen im ultravioletten Licht wird statt der elektrischen Glühbirne eine Quarzlampe von den Dimensionen einer normalen elektrischen

[1]) Biochem. Ztschrft. **293**, 219 (1937). — [2]) Der Apparat wird unter dem Namen „Fluoroquant" von der Firma F. Reiner & Co. in Wien IX hergestellt.

Birne montiert, die durch einen Blechzylinder abgeschirmt wird. Der Strom dazu wird unter Zwischenschalten eines Transformators von der Lichtleitung entnommen. Die Untersuchung erfolgt in der Weise, daß die halbseitig geschwärzten Küvetten mit flachem Boden so eingestellt werden, daß der Rand der geschwärzten Hälfte mit einer an den Küvettenhaltern angebrachten Marke übereinstimmt. (Die Lichtquelle muß so zentriert werden, daß bei beiderseitiger gleicher Zeigerstellung Gleichheit der Fluorescenzintensität besteht.) Links wird nun die Probe und rechts der etwas stärker fluorescierende Standard eingegossen, worauf man die Zeiger der Graukeile durch Verschieben auf Teilstrich 20 der Skala einstellt. Durch den Tubus erkennt man nun die Fluorescenzen als grüne Felder und bringt durch Veränderung der Stellung der Graukeile vor dem Standard auf gleiche Intensität. Die neue Zeigerstellung an der Skala auf der Seite des Standards wird abgelesen. Praktischerweise wird der Apparat für die fluorometrischen Mikromethoden so geeicht, daß ein Zeigerabstand zwischen Probe und Standard von Skalenteil 20 zu 10 einen Abfall der Konzentration der Probe gegenüber dem Standard um die Hälfte anzeigt. Entsprechende, für jede Methode berechnete Tabellen, die die Auswertung der Zeigerstellungen erleichtern, werden als sehr praktisch empfohlen. Zur Erreichung einer möglichst hohen Genauigkeit gilt als Ablesung das Mittel aus fünf Einzelablesungen, wodurch Werte ermittelt werden können, die höchstens $\pm$ 2—3% von den theoretisch berechneten abweichen. Mit Hilfe dieses Apparates gelang dem Verfasser die quantitative Bestimmung einer Reihe von biologisch wichtigen Stoffen, wobei durch Verwendung von sichtbarem Licht eine große Spezifität erreicht werden konnte.

Eine neue Type einer Halbmikro-Fraktionierkolonne wird von S. D. Lesesne und H. L. Lochte[1]) beschrieben. Der Apparat ist für Atmosphärendruck und 1—10 *ccm* Flüssigkeit konstruiert, kann aber offensichtlich auch im Vakuum in Betrieb gesetzt werden. Auf ein z. B. 5 *ccm* fassendes Destillationskölbchen ist mit Schliff eine 37,5 *cm* lange Kolonne aufgesetzt, die aus einem 6 *mm* weiten Pyrexrohr mit einem rotierenden Nichromblechstreifen besteht, dem unmittelbar über dem Schliff ein Heizmantel angeschmolzen ist. Der Mantel wird mit einer Heizwicklung umgeben. Der ungefähr ebensolange und 4 *mm* breite Nichromstreifen hängt an einem durch den über der Kolonne befindlichen Kühler eingeführten Nichromdraht und wird durch einen Rührer mit etwa 1000 Touren je Minute angetrieben. Über dem Heizmantel geht das Rohr in einen Destillierhelm über, dessen schräg abwärts gerichteter und mit einem trichterförmigen Gefäß kommunizierender Abfluß nach unten zu durch ein mit Quecksilber gefülltes Niveaugefäß abgeschlossen wird. Oberhalb dieser Erweiterung geht die Kolonne in einen 10 *cm* langen Wasserkühler über. Das Destillationskölbchen wird in eine durchlochte Asbestscheibe eingehängt und der darüber befindliche Teil mit Asbestschnur isoliert. Die Heizung erfolgt mit einem Mikrobrenner.

Edith Kroupa.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 450 (1938).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Reissner. Edith Kroupa.

Edelmetalle. Ein Verfahren zur quantitativen spektrographischen Bestimmung des Goldes im Pyrit haben Fr. Hegemann und Fr. Rost[1]) veröffentlicht. Das Verfahren lehnt sich in wesentlichen Punkten an eine von den Verfassern vorgeschlagene Methode zur spektrographischen Bestimmung des Goldes in Seifenproben an. Es wird folgender Arbeitsgang angegeben:

Man wägt 100 *g* des zu prüfenden Pyrits ein[2]). Diese Einwage wird fein gepulvert und hierauf entweder direkt einer Extraktion mit Königswasser unterworfen oder aber zuerst abgeröstet und dann mit Salzsäure und Königswasser aufgeschlossen.

Bei der direkten Extraktion bringt man den feingepulverten Pyrit anteilweise durch Erhitzen mit Königswasser (3 Teile Salpetersäure + 1 Teil Salzsäure) auf dem Wasserbad in Lösung. Die so erhaltenen Teillösungen werden vereinigt; das Ganze wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Nachdem sich das Unlösliche abgesetzt hat, entnimmt man aus der klaren Lösung 10 *ccm* für die spektralanalytische Bestimmung des Goldgehaltes.

Wird der Pyrit vor dem Säureaufschluß abgeröstet, so verfährt man wie folgt: Die 100 *g* der Pyritprobe werden auf eine Feinheit von 1—2 *mm*[3]) gebracht und in drei gleiche Teile geteilt. Jedes der Drittel wird in einen unglasierten Porzellantiegel (Höhe = 4,7 *cm*, oberer Durchmesser = 4 *cm*) gegeben. Nun erwärmt man zuerst vorsichtig bei aufgelegtem Deckel, bis das Zerspringen der Pyritteilchen aufgehört hat. Dann entfernt man den Deckel, stellt den Tiegel schräg und heizt stärker mit dem Brenner, sodaß der Pyrit eben weiter brennt. Mit einem Glasstab wird hierbei öfters durchgemischt. Findet sich im Röstgut kein glimmendes Pyritteilchen mehr (nach etwa $^3/_4$ Stde.), so steigert man die Temperatur für 10 Min. auf 600—700° C. Hierbei sollen nach Angabe der Verfasser keine Goldverluste auftreten. Nach dem Abkühlen behandelt man das geröstete Gut mit Salzsäure[4]) auf dem Wasserbad. Hernach wird dekantiert und der Lösungsrückstand mit Königswasser behandelt. Dabei gehen auch Gold und Platin in Lösung. Nach dieser Behandlung dürfen sich keine unzersetzten Sulfide mehr im Aufschlußrückstand befinden und gleichzeitig muß alles Eisen in der Ferriform in der Aufschlußlösung vorliegen. Nachdem alle drei Anteile in der eben beschriebenen Form behandelt worden sind, vereinigt man sämtliche Lösungen samt den Rückständen in einem großen Becherglas und kocht auf. Tiegel und Deckel werden mit Königswasser nachgespült und die Spülwässer zur Hauptlösung hinzugefügt.

[1]) Ztschrft. f. angewandte Mineralogie **1**, 97 (1938). — [2]) Über die Korngröße beim Ziehen dieser Probemenge fehlt jede Angabe (Anm. d. Ref.). — [3]) Aus dieser Angabe kann man entnehmen, daß die Verfasser bei der Herstellung der 100 *g*-Einwage von einer noch gröberen Korngröße ausgingen (Anm. d. Ref.). — [4]) Wahrscheinlich handelt es sich um konz. Salzsäure (Anm. d. Ref.).

Zum Schluß füllt man auf 1000 *ccm* auf bzw. dampft auf dieses Volumen ein.

Man entnimmt nun, gleichgültig welche der beiden obigen Aufschlußarten angewendet worden ist, 10 *ccm* der vereinigten, geklärten Lösung (entspricht 1 *g* Einwage) und dampft diese Menge in einer kleinen glasierten Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Nachher raucht man noch 2—3mal mit Salzsäure ab und verarbeitet den schließlich verbleibenden Rückstand auf dieselbe Art weiter, wie dies bereits in der erwähnten Arbeit über die Bestimmung des Goldes in Goldseifen dargelegt worden ist, auf die wir in Kürze zurückkommen.

Als Nachweisbarkeitsgrenze für die beschriebene Methode wird von den Verfassern ein Goldgehalt von 0,1 *g/t* angegeben. Die Grenze kann, wenn man statt 10 *ccm* Lösung 20 *ccm* oder mehr dem Auszug entnimmt und eindampft, noch beliebig erweitert werden. Über Testreihen wird in der vorliegenden Arbeit nichts gesagt, auch Beleganalysen fehlen vollständig.

Die quantitative Abscheidung kleiner Goldmengen aus Lösungen durch Mikroelektrolyse erfuhr durch M. G. Raeder und O. S. Kyllingstad[1]) eine weitere Verfeinerung. Die Verfasser knüpfen an die Arbeit von F. Hernler und R. Pfeningberger[2]) an, die die Abscheidung von Goldmengen bis herab zu 20 γ durch Mikroelektrolyse in einem modifizierten Preglschen Apparat zum Gegenstand hatte. Es gelang den Verfassern eine weitere Verfeinerung der Methode dadurch, daß sie die elektrolytische Abscheidung auf einer kleinen Kathode von Probierblei vornahmen. Die Kathode wurde sodann einer Mikrokupellation unterworfen und das schließlich erhaltene Goldkorn mit einem Mikrometer ausgemessen. Hierbei hielten sich die Verfasser an die Vorschrift von F. Haber und J. Jaenicke[3]). Die Elektrolyse selbst erfolgte aus einer Chloridlösung unter Zusatz von Kaliumchlorid, nachdem sich die Abscheidung aus Cyanidlösung als unbrauchbar erwiesen hatte. Als Anoden bewährten sich gewöhnliche Bleistiftminen am besten, da sie während der Elektrolyse nur unbedeutend angegriffen wurden.

Arbeitsvorschrift. Die Goldchloridlösung, die Goldmengen von 0,4 bis 30 γ enthält, wird in einen nach K. Fuchs[4]) modifizierten Preglschen Apparat gebracht und mit 3—5 Tropfen einer 2 n-Kaliumchloridlösung versetzt. Als Kathode verwendet man ein Blech aus Probierblei von 1 *qcm* Oberfläche, während als Anode eine harte Bleistiftmine (H 5) benutzt wird. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Spannung von 6 Volt und Stromdichten von 20—25 mAmp./*qcm* sowohl an der Anode als auch an der Kathode. Erfolgt die Abscheidung ohne Rühren bei Zimmertemperatur, so sind für die Dauer der Elektrolyse mindestens 4 Stdn. zu wählen. Führt man jedoch die Elektrolyse bei Siedehitze in einem Preglschen Rückflußapparat aus, so ist die erforderliche Zeit mindestens 20 Min. Nach Abscheidung des Goldes wird die Bleikathode nach dem bekannten Verfahren

[1]) Mikrochemie **27**, 112 (1939). — [2]) Mikrochemie **21**, 116 (1937); vgl. diese Ztschrft. **112**, 421 (1938). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **147**, 156 (1925); vgl. diese Ztschrft. **78**, 468 (1929). — [4]) Mikrochemie **1**, 86 (1923).

von F. Haber und J. Jaenicke (siehe oben) mikrodokimastisch abgetrieben und das Goldkorn mikrometrisch gemessen.

Die Fehler der Beleganalysen, die durchweg innerhalb der Grenze der methodischen Versuchsfehler liegen, sind meist negativer Art und betragen bei Goldmengen von 0,4—30 γ im schlimmsten Falle etwa —6%.

Die reduktometrische Bestimmung des Goldes mit arseniger Säure ist von L. Szebellédy und B. Viczián[1]) so weit verfeinert worden, daß man auf diese Weise Goldmengen von 5—20 *mg* mit sehr guter Genauigkeit bestimmen kann. Die Verfasser benutzen die bekannte Reduktion des Natriumdibromauriats zu Auroat mittels arseniger Säure und die damit verbundene Entfärbung der anfangs gelben Komplexsalzlösung beim Endpunkt der Titration. Die Erscheinung der Rückvergilbung der austitrierten Lösung, die fast unmittelbar nach Erreichen des Endpunktes unter gleichzeitiger Abscheidung von kolloidalem Gold mit großer Geschwindigkeit einsetzt und daher leicht zu einem Mehrverbrauch an Maßflüssigkeit führt, konnte von den Verfassern dadurch hintangehalten werden, daß sie zur titrationsfertigen Lösung Gelatine als Schutzkolloid zusetzten. Dadurch konnte der Mehrverbrauch an Maßflüssigkeit auf ein zulässiges Maß rückgeführt werden. Auch die Schärfe des Endpunktes konnte verbessert werden, und zwar dadurch, daß die Titration bei 90—95° C erfolgte.

Arbeitsvorschrift. Die zu untersuchende Goldlösung, die ein Volumen von 1—2 *ccm* haben soll, wird in einen 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht. Man fügt 1 *g* Natriumbromid und 1 *ccm* rauchende Salzsäure hinzu und ergänzt auf ein Volumen von etwa 5 *ccm*. Nachdem man außerdem noch 2 *ccm* einer 1%igen Gelatinelösung[2]) zugegeben hat, erwärmt man auf 95° C. Eine durch die Zugabe der Gelatine verursachte Trübung wird durch das Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht. Nun titriert man mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure, bis die Titrationslösung entfärbt ist und eine Rückfärbung innerhalb 15—20 Sek. nicht mehr eintritt. Während der Titration darf die Temperatur der Titrationslösung nicht unter 90° C absinken. Um den Endpunkt noch schärfer zu erfassen, kann man die Titrationslösung laufend mit einer Vergleichslösung prüfen, die man sich aus 5 *ccm* 2 n-Salzsäure, 1 *g* Natriumbromid und 2 *ccm* der Gelatinelösung hergestellt hat und die man gleichfalls auf 90° C erwärmt. Die vergleichende Beobachtung gelingt dann am besten, wenn man zwischen die Lichtquelle und die beiden Kölbchen eine 2—3 *mm* dicke Porzellantafel bringt.

Die beschriebene Methode wurde zur Bestimmung von Goldmengen zwischen 5 und 20 *mg* ausgearbeitet. Von den Verfassern durchgeführte Beleganalysen ergaben fast durchweg positive Bestimmungsfehler, die

[1]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 431 (1938). — [2]) 1 *g* hochgereinigte sulfatfreie Gelatine (Nr. 3028 der Deutschen Gelatine-Fabriken, Schweinfurt a. M.) wird 1 Stde. in 50 *ccm* Wasser stehen gelassen und sodann durch 2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Nach 3 Stdn. filtriert man und füllt auf 100 *ccm* auf.

jedoch den Betrag von +0,4% nicht überstiegen. Die höchste negative Abweichung vom Sollwert wurde mit —0,1% gefunden. Weiter prüften die Verfasser die Beeinflussung durch gleichzeitig anwesende andere Metalle. Sie versetzten die zu untersuchende Goldlösung, die 20 *mg* Gold enthielt, mit den nachstehend angeführten Mengen von Salzen und gelangten zu folgenden Ergebnissen: 2 *g* $(CH_3COO)_2Pb.3\,H_2O$, 1 *g* $HgCl_2$, 1,5 *g* $Bi(OH)_3$, 2 *g* 3 $CdSO_4.8\,H_2O$, 1 *g* Na_3AsO_4, 2 *g* $Na_2SnCl_6.H_2O$, 2 *g* $K_2Al_2(SO_4)_4.24\,H_2O$, 5 *g* $ZnSO_4.7\,H_2O$, 0,5 *g* $MnSO_4.4\,H_2O$, 2 *g* $CaCl_2.6\,H_2O$, 3 *g* $SrBr_2.6\,H_2O$, 1 *g* $BaCl_2.2\,H_2O$, 2 *g* KBr, 1,5 *g* NaBr oder NaCl, 1 *g* LiCl und 3 *g* $MgSO_4.7\,H_2O$ stören den Verlauf der Titration nicht. Ein Überschreiten der oben angeführten Salzmengen führt jedoch zum Brechen der Titrationslösung, Unschärfe des Umschlagspunktes und anderen Störungen. Testanalysen ergaben auch in Gegenwart der angeführten Salzmengen meist positive Abweichungen vom Sollwert, die aber in keinem Falle +0,4% überstiegen. Der höchste negative Fehler betrug wieder nur —0,14%. In Gegenwart von Salzen des Silbers, des Kupfers, des Kobalts, des Nickels, des Eisens und des Chroms ist die Bestimmung jedoch undurchführbar.

Über die Bestimmung von Gold in galvanischen Cyanidlösungen erfolgte zwischen L. Weisberg[1]) und J. B. Kushner[1]) im Zusammenhang mit der an dieser Stelle früher referierten Arbeit von J. B. Kushner[2]) ein Meinungsaustausch, der zu folgenden Feststellungen und Ergänzungen führte:

L. Weisberg gibt bekannt, daß die in der früheren Arbeit Kushners erwähnte Weisbergsche Methode nicht von ihm, sondern von W. B. Stoddard stamme. Was ihre Durchführung betrifft, so wird bei der Zersetzung der Cyanidlösung anfangs eine Schwefelsäuremenge von 25 *ccm* angewandt. Die Reaktion wird in einem Kjeldahlkolben vorgenommen, wobei ein Überhitzen der Lösung zu vermeiden ist. Nach vollständiger Zersetzung fügt man Wasser hinzu und erhitzt einige Minuten lang zum Sieden. Auf diese Weise soll eine vollständige Koagulation des Goldes zu erzielen sein.

J. B. Kushner hält dem entgegen, daß es unter keinen Umständen gelingt, das Gold bis auf die letzten Anteile abzuscheiden, sondern daß stets noch geringe Mengen, die allerdings möglicherweise vernachlässigt werden können, in kolloidaler Form in der Lösung verteilt bleiben. Dies wird jedoch vermieden, wenn man nach der Arbeitsweise Kushners (siehe dort) vor der Zersetzung Silbersalz zusetzt. Für die Verwendung eines Erlenmeyerkolbens bei der Zersetzung an Stelle eines Kjeldahlkolbens spricht der Umstand, daß ein Auswaschen und Überspülen viel leichter möglich ist. Kushner gibt ferner an, daß die Metalle der Platingruppe die Bestimmung stören. Keines der Platinmetalle mit Ausnahme von Palladium kommt jedoch heute noch in galvanischen Goldbädern vor. Enthält die Probelösung Palladium („optical pink" gold solution), so fällt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 223 (1939). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 641 (1938); vgl. diese Ztschrft. **118**, 347 (1939/40).

das Gold bei der Abscheidung mit Schwefelsäure nicht als braunes Schwämmchen, sondern als braunschwarzer Niederschlag, vermischt mit einem Teil des Palladiums, aus. Kushner empfiehlt daher, bei Gegenwart von Palladium die Eindampfmethode[1]) und anschließend die üblichen Probiermethoden zu benutzen. Weiter stört Eisen, wenn es in größeren Mengen auftritt, den Verlauf der Analyse. Enthalten nämlich galvanische Lösungen Kalium- oder Natriumferrocyanid („single-cell gold solutions"), so wird das Eisen bei der Schwefelsäurezersetzung in Ferrisulfat verwandelt. Dieses überzieht das Goldschwämmchen mit einer grauweißen Schicht und muß daher vollständig weggewaschen werden. Man behandelt zu diesem Zwecke nach dem Dekantieren der Schwefelsäure und Nachwaschen mit Wasser den Rückstand im Kolben einige Male abwechselnd mit verdünnter Natronlauge und mit Salzsäure. Schließlich zieht man noch mit siedend heißem Wasser aus und sammelt hernach das gereinigte Gold wie früher beschrieben in einem Goochtiegel.

Auf eine Möglichkeit zur jodometrischen Bestimmung des Silbers machen C. K. Deischer und W. M. McNabb[2]) aufmerksam. Das Verfahren wurde von Studenten bei chemischen Übungslehrgängen wiederholt in Anwendung gebracht und erprobt. Es besteht im wesentlichen darin, daß man eine Silbersalzlösung unter Verwendung von Stärke und Ceriammoniumsulfat als Indikatoren in saurer Lösung mit einer Maßlösung von Kaliumjodid titriert. Ist der Endpunkt erreicht, so wird das überschüssige Kaliumjodid oder besser die freie Jodwasserstoffsäure vom Cerisalz zu Jod oxydiert und es tritt die Jodstärkereaktion in Erscheinung. Die Reduktion des Cerisalzes tritt jedoch nicht gleich nach Zugabe des ersten überschüssigen Tropfens an Maßlösung ein, sondern sie erfordert einen etwas größeren Überschuß an Kaliumjodid. Jener Überschuß kann jedoch mittels einer Blindprobe leicht ermittelt werden. Für die Anwendbarkeit der Methode ist wichtig, daß man sie für Silber-Kupferlegierungen benutzen kann, da die Reduktion von Cupri- zu Cupro-Ion viel schwerer vor sich geht und einen weit größeren Überschuß an Maßlösung erfordern würde.

Arbeitsvorschrift für Kupferlegierungen[3]). Man löst 5 *g* der Legierung in Salpetersäure, vertreibt die überschüssige Säure durch Eindampfen zur Trockne, bringt den aufgenommenen Rückstand in einen 1 *l*-Meßkolben und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung entnimmt man je 50 *ccm* für eine Bestimmung. Man pipettiert die Lösung in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben und fügt so viel Wasser und Schwefelsäure hinzu, daß die Säurekonzentration bei einem Endvolumen von etwa 110 *ccm* schließlich 0,2—3 n ist. Nach Zugabe von 3 *ccm* einer ½%igen Stärkelösung und 0,1 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Ceriammoniumsulfatlösung titriert man mit einer 0,1 n-Maßlösung von Kaliumjodid. Der Endpunkt ist dann erreicht, wenn der letzte Tropfen eine blau-grüne Färbung der Titrations-

[1]) W. W. Scott, Technical Methods of Metallurgical Analysis, S. 178 (1923). — [2]) Journ. Chem. Educat. **15**, 86 (1938). — [3]) A. Bloom und W. M. McNabb, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 167 (1936); vgl. diese Ztschrft. **117**, 335 (1939).

lösung ergeben hat. Von dem so erhaltenen Verbrauch an Maßlösung muß der Verbrauch einer Blindprobe abgezogen werden, die unter den gleichen Bedingungen, aber unter Weglassen des Silbers durchgeführt worden ist. Der Verbrauch der Blindprobe beträgt meist etwa 0,1 *ccm*.

Die beschriebene Methode wurde von einem Studenten mit der Volhardmethode sowie mit der gravimetrischen Methode (Fällungsform AgCl) verglichen. Die guten Ergebnisse lassen auf eine Gleichwertigkeit mit den genannten Verfahren schließen.

Zur Analyse von Platinmetall enthaltende Kupellations-Perlen geben F. E. Beamish und M. Scott[1]) einen Arbeitsgang an, der es auch einem weniger Geübten ermöglichen soll, derartige Untersuchungen durchzuführen. Nachdem bereits in früheren Arbeiten Teiloperationen behandelt worden sind[2]), wird nun als Endergebnis aller bisherigen Arbeiten der im nachstehenden beschriebene Analysengang herausgebracht. Gleichzeitig werden in der vorliegenden Arbeit auch gewisse Schwierigkeiten und Unsicherheiten, die noch bestanden haben, untersucht und beseitigt. In diesem Zusammenhang ist vor allem das Auftreten von Osmiridium (Iridosmium) im Edelmetallkorn zu nennen. Die nachstehende Vorschrift wurde von den Verfassern im Verlaufe von vielen Jahren an Platinerzen der verschiedensten Herkunft bestens erprobt.

Arbeitsvorschrift. Das Edelmetallkorn wird, um Verluste speziell an Iridium und Rhodium zu vermeiden, vor der Scheidung weder mechanisch noch chemisch von anhaftender Kupellenmasse befreit. Desgleichen unterbleibt auch jedes Aushämmern oder Auswalzen. Versuche ergaben, daß die Auflösung bei der Scheidung trotzdem schnell genug und glatt vonstatten geht. Wegen der zu erwartenden geringen Gehalte an gewissen Platinmetallen muß beim Ansetzen der Tiegelschmelzprobe die Größe der Einwage so gewählt werden, daß die Gesamtmenge der in der Kupellationsperle schließlich gesammelten Platinmetalle nicht unter 100 *mg* beträgt. Gleichzeitig muß das Mengenverhältnis des Silbers zu der Gesamtmenge der Platinmetalle[3]) 15:1 sein.

Man bringt das kupellierte Korn in 30—40 *ccm* einer 95%igen Schwefelsäure und führt die Scheidung bei einer Temperatur durch, die einerseits unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegt, andererseits aber hoch genug ist, um einen raschen und gleichmäßigen Verlauf der Scheidung zu gewährleisten. 4—7 Min. genügen für diesen Vorgang, da man auf ein vollständiges Herauslösen des Silbers nicht zu achten braucht. Man kühlt hierauf ab, verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 175 *ccm* und filtriert durch ein feinporiges Filter (Whatman Filter Nr. 42). Gewaschen wird sorgfältig mit heißem Wasser.

Das Filtrat, das die Hauptmenge von Palladium und Silber enthält, wird eingedampft und die Schwefelsäure bis auf ein Volumen von 4—5 *ccm*

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 460 (1937). — [2]) F. E. Beamish und J. J. Russell, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 141 (1936); F. E. Beamish, J. J. Russell und J. Seath, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 174 (1937); vgl. diese Ztschrft. **113**, 37 (1938). — [3]) Einschließlich des Goldes, wie anzunehmen ist (Anm. d. Ref.).

abgeraucht. Hierauf verdünnt man mit heißem Wasser bis auf etwa 200 *ccm*, fügt etwa 3 *ccm* einer 10%igen Lösung von Natriumbromat hinzu und erhitzt schließlich ungefähr 25 Min. lang zum Sieden. Dann wird mit festem Natriumbicarbonat weitgehend abgestumpft und nochmals mit 5 *ccm* der Natriumbromatlösung versetzt. Nach abermaligem, 10 Min. langem Sieden stellt man die Lösung auf den p_H-Wert 6 ein. Man erhitzt nun nochmals zum Sieden, wobei das Palladium als Dioxydhydrat zur Abscheidung gelangt. Schließlich wird filtriert und mit frisch ausgekochtem Wasser gewaschen. Der Niederschlag, der noch durch Silber verunreinigt ist, wird mitsamt dem Filter in ein 125 *ccm*-Becherglas aus Pyrexglas gebracht; die organische Substanz wird durch Erhitzen mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und genügend rauchender Salpetersäure bei aufgelegtem Uhrglas zerstört. 5 Min. genügen zur Ausführung dieser Manipulation. Die schließlich nach Abrauchen der Salpetersäure erhaltene Lösung wird auf etwa 40 *ccm* verdünnt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Hernach wird vom ausgefällten Silberchlorid abfiltriert. Sollte der Chlorsilberniederschlag durch mitgefälltes Palladium (bei großen Palladiummengen!) braungefärbt sein, so muß der Niederschlag wieder wie oben aufgelöst und die Fällung wiederholt werden. Aus dem Filtrat der Chlorsilberfällung, das nun nicht mehr als 4 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* enthalten darf, wird schließlich die Fällung des Palladiums mit Dimethylglyoxim vorgenommen. Der Niederschlag kann auf dem gleichen Filter gesammelt werden wie später die aus dem Königswasserauszug stammenden Palladiummengen.

Der Scheidungsrückstand wird einige Male mit 50%iger (Gewichtsprozente!) Ammoniumacetatlösung und dazwischen mit heißem Wasser ausgewaschen. Dadurch wird er von anhaftendem Bleisulfat vollständig befreit. Es ist nachgewiesen worden, daß hierbei Edelmetalle nicht mit in Lösung gehen. Den ausgelaugten Rückstand bringt man mitsamt dem Filter in ein 125 *ccm*-Becherglas und behandelt bei aufgelegtem Uhrglas mit 30 *ccm* konz. Königswasser (3 Teile konz. Salzsäure +1 Teil konz. Salpetersäure) 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad. Hernach wird verdünnt und Niederschlag samt Papierbrei abfiltriert. Man wäscht gründlich mit heißem Wasser aus und stellt das Filter mit dem Lösungsrückstand vorläufig beiseite. Den Königswasserauszug dampft man nach Zugabe von 100 *mg* Natriumchlorid fast zur Trockne ein. Dann entfernt man die Salpetersäure durch dreimaliges Abrauchen mit kleinen Anteilen von Salzsäure. Man nimmt schließlich mit etwa 25 *ccm* heißem Wasser auf und läßt die Lösung unter gelegentlichem Umrühren stehen. Dann filtriert man vom ausgefällten Chlorsilber ab. Sollte sich zusammen mit dem Chlorsilber auch Gold abgeschieden haben (durch Anbacken beim Abrauchen!), so verascht man Niederschlag samt Filter, bringt das Gold mit Königswasser wieder in Lösung, raucht die Salpetersäure wie oben ab, verdünnt mit Wasser und filtriert schließlich. Das so erhaltene Filtrat vereinigt man dann mit dem Filtrat der ersten Chlorsilberfällung.

Die Filtrate der Chlorsilberfällung, die ein Volumen von 50—60 *ccm* haben sollen, werden mit etwa 5 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert; auf je

1 *mg* Gold wird etwa 1 *mg* Hydrochinon in wäßriger Lösung zugesetzt. Nach 5 Min. langem, gelinden Sieden wird vom ausgeschiedenen Gold abfiltriert, der Niederschlag gewaschen und schließlich mitsamt dem Filter verascht und verglüht.

Das Filtrat der Goldabscheidung, das ein Volumen von höchstens 175 *ccm* haben darf, wird zwecks Fällung des Palladiums sofort mit Dimethylglyoximlösung behandelt. Bei Anwesenheit größerer Palladiummengen entsteht der Niederschlag bereits 1—2 Min. nach Zugabe der Reagenslösung. Man läßt noch etwa 30 Min. lang absitzen und filtriert. Sind jedoch nur ganz geringe Mengen (einige zehntel Milligramme) von Palladium vorhanden, so kann es sein, daß infolge der Anwesenheit von organischer Substanz (Hydrochinon!) überhaupt keine Fällung entsteht. Tritt daher der Fall ein, daß die Fällung ausbleibt, so muß wie folgt verfahren werden: Man dampft das Filtrat der Goldabscheidung zunächst zur Trockne ein, versetzt hernach mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure und etwas rauchender Salpetersäure und zerstört wie üblich durch Erhitzen die organische Substanz. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure verdünnt man etwas und entnimmt der Lösung einen kleinen Tropfen mittels einer Capillarpipette. Den Tropfen versetzt man zwecks Prüfung auf Palladium mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin. Tritt eine deutliche Purpurfärbung auf, so weist dies auf die Anwesenheit wägbarer Palladiummengen hin. In diesem Falle fügt man zur Hauptlösung Dimethylglyoxim, um jene geringen Palladiummengen zur Abscheidung zu bringen. Andernfalls kann sofort zur Fällung des Platins geschritten werden.

Der Palladiumniederschlag ist, speziell wenn es sich um größere Palladiummengen handelt, meist noch durch Platin verunreinigt und muß einer Nachreinigung unterworfen werden. Man bringt den Niederschlag mitsamt dem Filter durch Behandlung mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wie üblich in Lösung. Dabei scheidet sich das Platin, wenn es in größeren Mengen mitgefällt worden ist, zuweilen als Metall nach der Zerstörung der organischen Substanz aus. In diesem Falle filtriert man ab, verascht Filter samt Niederschlag, schließt den Rückstand mit Königswasser auf, entfernt die Salpetersäure durch Abrauchen mit konz. Salzsäure (ein- bis zweimal) und nimmt schließlich mit Wasser auf. Die so erhaltene Lösung wird filtriert und zur Palladiumhauptlösung hinzugefügt. Die vereinigten Lösungen, die nun ein Volumen von etwa 175 *ccm* haben sollen, versetzt man abermals mit Dimethylglyoxim und filtriert den Niederschlag durch das gleiche Filter, das man früher zur Filtration der Palladiumhauptmenge aus der Scheidungslösung benutzt hat. Beim Verglühen des vereinigten Niederschlages zu Metall müssen gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden. Die Verfasser empfehlen folgende Arbeitsweise: Das nasse Filter samt Niederschlag wird in einem Tiegel der vollen Flamme eines 17,5 *cm* hohen Méker brenners ausgesetzt. Man läßt das Filter langsam verkohlen und abglimmen und glüht nachher noch so lange, bis alles vollständig verascht ist.

Die vereinigten Filtrate der doppelten Palladiumfällung, in denen

nun das Platin bestimmt werden soll, dampft man ein und raucht die Schwefelsäure vollständig ab. Hierauf erhitzt man das Becherglas etwa 1 Min. lang über der freien Flamme eines Méker brenners. Den Rückstand behandelt man mit Königswasser, um alles Platin in Lösung zu bringen. Nach Abrauchen mit Salzsäure zur Entfernung der Salpetersäure nimmt man mit Wasser auf, filtriert und wäscht bis auf ein Filtratvolumen von etwa 100 *ccm*. Da die Gefahr besteht, daß beim Abfiltrieren ungelöstes Platin im Filter zurückbleibt, verascht man Filter samt Niederschlag, behandelt die Asche abermals mit Königswasser, raucht die Salpetersäure ab, nimmt mit Wasser auf und filtriert schließlich in die Platinhauptlösung. Nun kann zur Abscheidung des Platins geschritten werden. Führt man die Fällung als Sulfid durch, so säuert man mit 5 *ccm* konz. Salzsäure an (auf 100 *ccm* Lösung) und leitet in die gelinde siedende Lösung etwa 40 Min. lang Schwefelwasserstoff ein. Der Sulfidniederschlag wird mitsamt dem Filter getrocknet und hernach möglichst vorsichtig verascht, um jeden Einschluß von Sulfid im fertig geglühten Metall zu vermeiden. Wählt man zur Abscheidung des Platins die Fällung als Metall, so verwendet man als Reduktionsmittel Natriumformiat bei einem p_H-Wert der Lösung von 6.

Der Lösungsrückstand von der Behandlung mit Königswasser, der alles Rhodium, Iridium[1]) und die Legierungen des Iridiums mit Osmium und Ruthenium enthält, wird in einen Silbertiegel gebracht und mitsamt dem Filter sorgfältig verascht. Den schwarzen Rückstand bedeckt man mit etwa 3 *g* Natriumsuperoxyd, bringt das Gemisch zum Schmelzen und beläßt hernach noch etwa 10 Min. bei schwacher Rotglut. Wenn ein dünnwandiger Tiegel verwendet wird, kann diese Zeit etwas gekürzt werden. Man läßt die Masse im Tiegel erkalten, bringt hierauf den Tiegel in ein 250 *ccm*-Pyrex-Becherglas und fügt Wasser hinzu. Nach Auflösung des Schmelzkuchens wird der Tiegel herausgenommen und mit Wasser abgespült. Man bringt ihn in eine kleine Porzellanschale, wo man ihn mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gründlich reinigt. Das Waschwasser spült man dann aus dem Schälchen in die Hauptlösung zurück. Nun erhitzt man die Lösung, wobei man gleichzeitig so lange Salpetersäure zusetzt, bis alles ungelöste Silberoxydhydrat in Lösung gegangen ist. Bleibt nach dieser Behandlung noch ein dunkelbrauner Niederschlag ungelöst zurück, so weist dies auf die Anwesenheit größerer Rhodiummengen hin. In diesem Falle wird filtriert und Niederschlag samt Filter durch Behandeln mit etwa 6—7 *ccm* konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in Lösung gebracht. Nach Verdünnen mit Wasser bringt man diese Lösung zur Hauptlösung. Die vereinigten Lösungen dampft man dann ein und raucht zum Schluß die Schwefelsäure bis auf ein Volumen von etwa 4 *ccm* ab. Sind nur geringe Rhodiummengen vorhanden, so ist ein Filtrieren nach Auflösung des Silberoxydhydrates nicht notwendig. Man versetzt vielmehr sofort mit 6—7 *ccm* konz. Schwefelsäure und dampft

[1]) Nach Angabe der Verfasser können die geringen Mengen an Palladium und Platin, die mit im Rückstand verbleiben, außer acht gelassen werden.

ein. Schließlich raucht man die Schwefelsäure bis auf ein Volumen von 4 *ccm* ab.

Der Rückstand wird mit heißem Wasser auf etwa 175 *ccm* verdünnt; die Dioxyde von Rhodium und Iridium werden in derselben Weise ausgefällt, wie dies oben bei der Abscheidung des Palladiums als Dioxyd aus der Scheidungslösung bereits dargelegt worden ist. Auf die gleiche Art erfolgt auch die Nachreinigung des Niederschlags. Bei der hydrolytischen Abscheidung selbst muß sehr darauf geachtet werden, daß der p_H-Wert 6 nicht überschritten wird, da sonst auch Silbersalze mit abgeschieden werden. Die Lösung von Rhodium und Iridium, die man aus der Nachreinigung schließlich erhält, wird auf ein Volumen von genau 100 *ccm* gebracht; je 50 *ccm* davon werden zur Bestimmung des Rhodiums bzw. der Summe von Rhodium und Iridium verwendet.

Zum Zwecke der Bestimmung des Rhodiums verfährt man im wesentlichen nach der Vorschrift von R. Gilchrist[1]), bei der das Metall mittels Titanochlorids ausgefällt wird. Es empfiehlt sich, eine doppelte Fällung vorzunehmen. Nach jeder Fällung löst man den Niederschlag mitsamt dem Filter in einem 50 *ccm*-Becherglas mit 2,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und etwas rauchender Salpetersäure wieder auf. Vor Durchführung der zweiten Fällung muß die Salpetersäure vollständig vertrieben sein. Nachdem man den Niederschlag zum zweiten Male in Lösung gebracht hat, fügt man noch 20 *ccm* Wasser und 2 *ccm* konz. Salzsäure hinzu. Hierauf kocht man etwa 15 Min. gelinde, verdünnt und filtriert. Beim Kochen darf nicht zuviel Wasser weggekocht werden, da sonst auch Salzsäure mit verflüchtigt wird. Die so erhaltene salzsaure Lösung zeigt nur bei größeren Rhodiummengen eine Rosafärbung; bei geringen Mengen tritt diese nicht in Erscheinung. Man verdünnt nun auf 75 *ccm* und leitet 40 Min. lang einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff durch die siedende Lösung, wodurch das Rhodium als Sulfid ausgefällt wird. Im übrigen halte man sich ganz an die Vorschrift von R. Gilchrist (siehe oben).

Die zweiten 50 *ccm* der obigen Lösung, in der die Summe von Rhodium und Iridium bestimmt werden soll, behandelt man mit etwa 5 *ccm* einer gefilterten 10%igen Natriumbromatlösung und kocht etwa 20 Min. lang. Hierbei wechselt die Lösung ihre Farbe von Blau in Bernsteinfarben. Nun stumpft man die Lösung etwas mit einer gefilterten Lösung von Natriumbicarbonat ab, setzt noch einige Kubikzentimeter der Bromatlösung zu und kocht abermals. Schließlich stellt man mittels der Bicarbonatlösung auf einen p_H-Wert von 6 ein und bringt die Dioxyde von Rhodium und Iridium durch 25 Min. langes Kochen vollständig zur Abscheidung. Man filtriert und wäscht mit frisch ausgekochtem Wasser. Die übrige Behandlung des Niederschlages erfolgt nach R. Gilchrist[2]).

Bei der obigen Analysenvorschrift verdienen einige Verbesserungen speziell hervorgehoben zu werden: Dadurch, daß man bei der Scheidung

[1]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **9**, Nr. 489, 547 (1932); vgl. diese Ztschrft. **95**, 352 (1933). — [2]) Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **12**, 291 (1934); vgl. auch diese Ztschrft. **111**, 327 (1937/38).

nicht siedende, konz. Schwefelsäure verwendet, sondern den Prozeß mit 95%iger Säure beginnt und die Temperatur bis zu Ende unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure hält, gehen neben der Hauptmenge des Palladiums nur Spuren von Platin, Rhodium und Iridium in Lösung. Diese Spuren können ihrer Menge nach vernachlässigt werden. Was die Extraktion des Scheidungsrückstandes mit Königswasser betrifft, so ergaben Beobachtungen der Verfasser, daß es bei Verwendung von konz. Königswasser gelingt, das Platin und das restliche Palladium bis auf geringfügige Spuren in Lösung zu bringen (neben der gesamten Goldmenge), während das Rhodium und das Iridium vollständig ungelöst bleiben. Weiter fanden die Verfasser, daß man Spuren von Palladium neben großen Goldmengen nicht unmittelbar nach der Abscheidung des Goldes mittels Hydrochinons als Palladium-dimethylglyoxim fällen kann; es ist vielmehr notwendig, vor der Fällung die organische Substanz zu zerstören. Auch wenn man die Fällung des Goldes mittels Schwefeldioxyds vornimmt, müssen die Sulfite nachher durch Eindampfen entfernt werden. Hervorzuheben ist ferner noch die Beobachtung, daß Platinlösungen, die vorher mit Schwefelsäure und Salpetersäure abgeraucht worden sind, bei der Hydrolyse mit Natriumbromat beim p_H-Wert 6 ähnliche Niederschläge ergeben, wie dies beim Palladium bekannt ist. Dies hat zu bedeuten, daß eine Trennung von Palladium und Platin durch die hydrolytische Fällung des Palladiums als Dioxyd dann nicht unmittelbar durchgeführt werden darf, wenn vorher ein Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure erfolgt ist. Die Verfasser wenden daher für die Trennung der beiden Metalle nicht die hydrolytische Methode, sondern die Dimethylglyoximmethode an.

Der in Königswasser unlösliche Rückstand wird nach den Erfahrungen der Verfasser am besten mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Im Verlaufe der daran anschließenden Arbeitsvorgänge werden die Metalle Osmium und Ruthenium verflüchtigt, und die Bestimmung von Rhodium und Iridium geht glatt vonstatten. Osmium und Ruthenium müssen aus einer getrennten Einwage heraus nach bereits bestehenden Verfahren bestimmt werden. R. Reissner.

Mikrobestimmung von Alkalimetallen. Die Mikrobestimmung des Natriums durch die Uranyl-Zinkacetatmethode und die Titration des Urans mit Cadmium als Reduktionsmittel ist Inhalt einer Veröffentlichung von G. Chen[1]). Das Natrium wird dazu in Gegenwart von Alkohol als Uranyl-Zinknatriumacetat gefällt. Zwecks nachfolgender Titration des Urans mit Kaliumpermanganat wird mit Cadmium, das eine ausreichende Reduktionskraft besitzt, reduziert. Das Verfahren soll eine genaue Bestimmung von 0,20—0,04 *mg* Natrium ermöglichen[2]).

---

[1]) Journ. Lab. clin. Med. **21**, 1198 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3351 (1937). — [2]) Die diesbezügliche Stelle des Zentralblattreferates lautet: Die Methode erlaubt eine genaue Bestimmung des Natriums auf 0,20 bis 0,04 *mg*.

Über eine mikrovolumetrische Methode der Kaliumbestimmung wird von O. G. Scheinziss[1]) berichtet. Da die Fällung mit NatriumkobaltIII-nitrit nicht zu einem Niederschlag konstanter Zusammensetzung führt, wird Hexanitrodiphenylamin, das ein schwer lösliches Kaliumsalz liefert, als Fällungsreagens herangezogen. Die Fällung erfolgt durch Zusatz einer 2,5%igen Lösung von Magnesiumhexanitrodiphenylamin, worauf das ausgefallene Kaliumsalz abzentrifugiert wird. Man wäscht nach und löst in einem 50%igen Aceton-Wasser-Gemisch, dessen Menge man so bemißt, daß die entstehende Lösung höchstens 0,01 *mg* Kalium im Kubikzentimeter enthält. Nach Zugabe eines 10 bis 20fachen Überschusses einer TitanIII-Lösung, die eine Reduktion der Nitrogruppen des Hexanitrodiphenylamins bewirkt, wird der Überschuß an Reduktionsmittel mit Eisenammoniumalaunlösung gegen Ammoniumrhodanid oder die Leukoverbindung des Methylenblaus als Indikator zurücktitriert.

Eine Mikrobestimmung geringer Mengen Natrium in metallischem Aluminium und Silumin beschreibt Je. I. Nikitina[2]). Die Einwage von 0,5 *g* wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben gebracht und durch Zusatz von 15—25 *ccm* Salzsäure gelöst, worauf man 1—2 *ccm* Salpetersäure zusetzt (Silumin löst man in 25—30 *ccm* Königswasser und verjagt die Stickoxyde). Die Lösung wird bis zum schwachen Vorwalten des Geruches mit Ammoniak versetzt, 5 Min. gekocht, abgekühlt und zur Marke aufgefüllt. Man filtriert einen aliquoten Teil ab, verdampft zur Tockne und vertreibt vorsichtig die Ammoniumsalze, wobei unter anderem schwarzes Kupferoxyd zurückbleibt. Nun erwärmt man den Rückstand mit 15 *ccm* Wasser, filtriert durch ein kleines Filter vom Ungelösten ab und engt das Filtrat auf 5 *ccm* ein. Nach dem Erkalten fügt man 5 *ccm* Alkohol und 10 *ccm* Zinkuranylacetatreagens zu, läßt den bei sorgfältigem Rühren ausfallenden gelben Niederschlag 1 Stde. absitzen, filtriert dann unter Ansaugen und wäscht fünfmal mit Alkohol und anschließend viermal mit Äther. Der Niederschlag wird zunächst 10—15 Min. trocken gesaugt, dann ½—1 Stde. im Exsiccator getrocknet und auf einer Mikrowaage ausgewogen. Der Natriumgehalt ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,01495.

Edith Kroupa.

Mikrobestimmung von Erdalkalimetallen. Eine Mikrobestimmung für Calcium, die mit der Technik von R. Lindner und P. L. Kirk[3]), aber unter Änderung der von diesen Autoren angegebenen Arbeitsweise ausgeführt worden ist, wird von G. H. Ellis[4]) mitgeteilt. Die Titration des Calciums wurde nämlich nach Lösen des Oxalats in 1 *ccm* 3,5%iger Perchlorsäure mit 0,01 n-Hexanitroammoniumceratlösung (an Perchlorsäure normal) durchgeführt. Als Indikator diente eine 0,0005 m-Lösung des ortho-Phenanthrolin-eisen(II)-komplexes oder eine wäßrige 1%ige Lösung

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **11**, 1012 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1610 (1939). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 947 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1281 (1938). — [3]) Mikrochemie **22**, 291 (1937); vgl. diese Ztschrft. **118**, 461 (1939/40). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 112 (1938).

von Setopalin C, welch letztere besonders brauchbar erscheint, da sie praktisch kein Cerat verbraucht. Da das Calcium bei Gegenwart von Proteinen äußerst fein krystallin ausfällt und daher bei der Filtration Verluste unvermeidlich wären, wird der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt[1]). Die Fällung wird zu diesem Zweck in spitzen Röhrchen von 1—2 *ccm* Fassungsraum ausgeführt. Nach wenigstens 1stündigem Stehen wird zentrifugiert und die überstehende Lösung abgesaugt. Der Niederschlag wird 1—2mal mit calciumoxalatgesättigtem verdünnten Ammoniak (1:9) gewaschen, wie beschrieben gelöst, die Lösung in ein 1—2 *ccm* fassendes Bechergläschen übergeführt und titriert. Die nach der Methode erhaltenen Werte stimmen gut mit einem nach B. Kramer und J. Howland[2]) gefundenen Makrowert überein (größte Abweichungen —2,3 und +2%).

Über die Mikrobestimmung von Magnesium in reinen Lösungen und in Blutserum berichten M. Delaville und Marie Olive[3]). In Abänderung des von R. Berg vorgeschlagenen Vorganges, der nach Fällung des betreffenden Metalls mit Oxychinolin den Niederschlag in Säure löst und das Oxychinolin mit Bromat bestimmt, ermitteln die Verfasser den Metallgehalt des Oxinniederschlages. Für die Fällung wird die Magnesiumsulfatlösung mit n-Natriumcarbonatlösung (mit Neutralrot als Indikator) neutralisiert, mit 1 *ccm* n-Natriumhydroxydlösung im Überschuß und schließlich mit 1 *ccm* gesättigter Seignettesalzlösung und 0,3 bis 0,4 *ccm* 5%iger alkoholischer Oxychinolinlösung[4]) versetzt. Man beläßt 4—5 Min. auf kochendem Wasserbad, wobei der Niederschlag ausfällt und sich zusammenballt, zentrifugiert[5]), dekantiert und wäscht mit destilliertem Wasser unter jedesmaligem Zentrifugieren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Jetzt fügt man 2—4 *ccm* eingestellter $^1/_{40}$n-Salzsäure zu, löst den Niederschlag auf dem Wasserbad vollständig auf und titriert den Überschuß an Säure in der Wärme gegen Neutralrot mit 0,01 n-Natriumhydroxydlösung[6]). Testversuche mit 0,0121—0,605 *mg* Magnesium ergaben Abweichungen von —3 bis +1%. Zur Magnesiumbestimmung in Serum werden 2 *ccm* der Probe in einer Platinschale zur Trockne verdampft und verascht. Der weiße Rückstand wird mit 2 *ccm* konz. Salzsäure und 2 *ccm* Wasser aufgenommen und mit 1 *ccm* einer Lösung versetzt, die durch Lösen von 6,4 *g* Oxalsäure in 100 *ccm* n-Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 *l* erhalten wird, worauf man die mit einem Uhrglas bedeckte Schale 30 Min. auf dem Wasserbad beläßt. Nun fügt man 2 *ccm* einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung zu, läßt erkalten und macht schließlich nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein ammoniakalisch. Nach 2stündigem Absitzen filtriert man, wäscht mit etwas Ammoniumoxalatlösung nach und vereinigt Waschwasser und

[1]) Nach Veraschen des Materials in der von Lindner und Kirk beschriebenen Weise kann auch durch Filtration getrennt werden. — [2]) Journ. of Biol. Chem. **68**, 711 (1926). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. (3) **20**, 286 (1938). [4]) Die Lösung wird in gelben Glasflaschen aufgehoben und nach je 2 Wochen frisch bereitet. — [5]) Ein Zusatz von 1 *ccm* 95%igem Alkohol erleichtert das Zentrifugieren und verhindert ein „Kriechen" des Niederschlages. — [6]) Diese verdünnten Lösungen sollen täglich nachgeprüft werden.

Filtrat (das abfiltrierte Calciumoxalat kann gegebenenfalls bestimmt werden). Man dampft ein, trocknet und verjagt die Ammoniumsalze vorsichtig über einer Bunsenflamme. Der Rückstand wird mit 1 *ccm* konz. Salzsäure aufgenommen und auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach quantitativem Überführen in ein Zentrifugenröhrchen wird weiter wie bei reinen Lösungen verfahren. Edith Kroupa.

Mikro-Halogenbestimmung. Die Mikro-Halogenbestimmung durch Verbrennung konnte durch einen neuartigen Absorptionsapparat von L. T. Hallett[1]) wesentlich abgekürzt werden, da hierbei ein Entfernen der Absorptionsprodukte unmittelbar nach Beendigung der Verbrennung möglich ist und sich ein Trocknen vor der nächsten Bestimmung erübrigt. Der Apparat (Abb. 58), der speziell für die Absorption von Jod bestimmt ist, besteht aus klarem Quarzglas und ist an das Verbrennungsrohr A angeschmolzen. Der untere Ausflußhahn, der während der Verbrennung geschlossen bleibt, ist aus Glas und wird mittels eines Gummischlauches angesetzt. Grundsätzlich könnte der Apparat auch aus Hartglas angefertigt und mit Schliff an das Verbrennungsrohr angesetzt werden. Dadurch ergeben sich aber bei der Absorption von Jod Schwierigkeiten, da die Verbindung in diesem Fall ziemlich warm gehalten werden muß. Die Verbrennungsgase streichen über die in E befindlichen, mit 1—2 *ccm* des entsprechenden Absorptionsmittels (Natriumcarbonat im Falle von Jod) benetzten, kurzen gebogenen Glasstückchen aus Pyrexglas[2]) oder Glasperlen, durch das enge Rohr F und steigen dann entlang der Spirale (helix) auf, wo die Reste gasförmiger Produkte, wie Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, vollständig absorbiert werden. Über D gelangen sie schließlich in den Trichter C, wo sie austreten. Um zu verhindern, daß etwas vom Absorptionsmittel in den Ansatz zu A gelangt, bringt man die nötige Menge in eine Pipette, senkt diese nach Entfernen des Stopfens B bis 5 *mm* über die Füllung von E ein und läßt die Lösung ausfließen. Der Stopfen B wird für die Dauer der Verbrennung mit einigen Tropfen Wasser gedichtet. Die Verbrennungsprodukte werden in einem untergestellten Gefäß gesammelt, indem man den unteren Hahn öffnet, den Stopfen B, ohne ihn zu

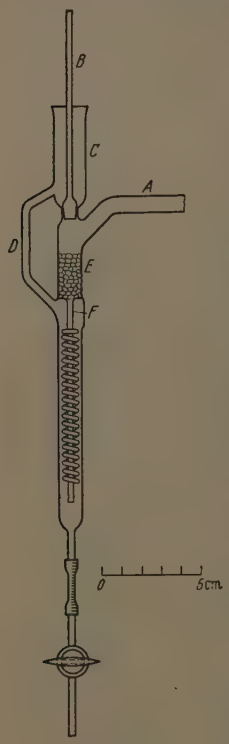


Abb. 58.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 111 (1938). — [2]) Die Glasstückchen werden durch Zerschneiden einer Glasspirale (helix) von 3—4 *mm* Durchmesser in 1 *cm* lange Stückchen und Rundschmelzen der Schnittstellen erhalten.

entfernen, lockert und 30 *ccm* Wasser in Anteilen von je 5 *ccm* in den Trichter C gießt, wobei man Sorge trägt, daß sowohl durch D eintretendes Waschwasser die Spirale, als auch neben B einfließendes Wasser die in E befindliche Absorptionsfüllung gründlich durchspült. In dieser Apparatur können durch Wahl geeigneter Absorptionsmittel natürlich auch andere Gase zurückgehalten werden.

Eine volumetrische Jodbestimmung unter Verwendung der Mikrobombe von A. Elek und D. W. Hill[1]) ist Gegenstand einer Veröffentlichung von A. Elek und R. A. Harte[2]). Der Aufschluß der organischen Substanz erfolgt durch eine Peroxydschmelze der Probe (3—6 *mg*) nach Elek und Hill[3]). Nach dem Erkalten löst man den Inhalt der Bombe in einem 125 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben in 15—20 *ccm* heißem Wasser, worauf die Bombe sorgfältig abgespült und entfernt wird. Man setzt so viel ausgekochtes Alundum (Korngröße 16, grain size 16) zu, daß der Boden etwa zu $^2/_3$ bedeckt ist, erhitzt für 30 Min. zum mäßigen Sieden, kühlt unter der Wasserleitung und säuert mit 3 n-Schwefelsäure, die man aus einer Bürette zusetzt, gegen Methylorange eben an (Verbrauch etwa 10 *ccm*). Die saure Lösung wird unter Ansaugen in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen filtriert und dort zur quantitativen Überführung des Jodids in Jodat noch mit 1 *ccm* gesättigtem Bromwasser behandelt. Man läßt den Kolben 5 Min. verschlossen stehen und entfernt dann den Bromüberschuß durch Zusatz von 2—3 Tropfen Ameisensäure und kräftiges Durchschütteln. Sollte die Lösung nach 2 Min. nicht entfärbt sein, so setzt man noch 1 Tropfen Ameisensäure zu. Zur farblosen Lösung gibt man nun 0,2—0,3 *g* Kaliumjodid, verschließt das Kölbchen, schüttelt bis zur Lösung des Salzes durch und titriert nach 5 Min. das abgeschiedene Jod mit einer gegen 0,01 n-Kaliumbijodatlösung gestellten 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung. Der Jodgehalt verschiedener organischer Verbindungen konnte sehr genau bestimmt werden. Die Abweichung von den theoretischen Werten betrug bei 16 Analysen im Mittel weniger als 0,2%.

Untersuchungen über die Mikro-Jodbestimmung werden auch von J. F. Reith und C. P. van Dijk[4]) mitgeteilt. Die Extraktion von Jodiden aus Salzgemischen führt man in der Weise durch, daß man die Probe mit höchstens 5 *ccm* Wasser in ein Reagensglas mit Stopfen bringt und dreimal mit je 5 *ccm* 93%igem Alkohol ausschüttelt. Der alkoholische Extrakt wird in eine Schale abgeblasen. Zur Bestimmung von Mengen bis zu einer unteren Grenze von 5 γ als Jodid-Ion vorliegendes Jod wird das Ameisensäure-Brom-Verfahren empfohlen. Nitrit wird mit mög-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2550 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 429 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 502 (1937). — [3]) Elek und Hill (a. a. O.) führten zwecks nachfolgender Halogenbestimmung den Aufschluß in der Weise durch, daß sie die gewogene Substanz zu 30 *mg* einer Mischung von Kaliumnitrat und Rohrzucker (3:1) in die Bombe brachten, 1,5 *g* Natriumperoxyd zufügten und nach Verschrauben gut mischten. Anschließend wurde die Bombe mit einer Bunsenflamme 15—20 Sek. erhitzt und schließlich unter der Wasserleitung abgekühlt. — [4]) Biochemical Journ. **31**, 2128 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109 I**, 2410 (1938).

lichst wenig einer schwefelsauren Natriumazidlösung zerstört. Das beim oxydierenden Aufschluß jodhaltiger organischer Substanzen im verschlossenen elektrischen Ofen entstehende Jodat kann zu 90% durch Behandeln mit 20 *g* Hydrazinsulfat in 50 *ccm* Wasser und Verdampfen der Lösung zur Trockne reduziert werden. In Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht jedoch auch bei langem Erhitzen jodhaltiger Stoffe auf 450—550° mit oxydierenden Substanzen wie z. B. Natriumnitrat kein Jodat. Organische Substanzen werden daher ohne Jodverlust zerstört, indem man 50 *mg* der Probe mit 2,5 *ccm* einer 780 *g* im Liter enthaltenden Lösung von Kaliumcarbonat im Porzellantiegel zur Trockne verdampft und bei 300° vorsichtig verascht. Nun erhitzt man 15 Min. auf 500°, löst den Rückstand in 30 *ccm* heißem Wasser und filtriert durch einen Glasfiltertiegel 3 G 4. Nach dreimaligem Waschen mit 10 *ccm* heißem Wasser und zweimaligem Nachspülen mit je 5 *ccm* 93%igem Alkohol werden Filtrat und Waschwässer auf ein kleines Volumen gebracht und nach Versetzen mit 10 *g* Natriumnitrat völlig eingedampft. Man verascht wieder, erhitzt neuerlich für 15 Min. auf 500° und extrahiert schließlich den rein weißen Rückstand wie oben beschrieben mit Alkohol. Die Genauigkeit der Methode wird mit ± 2—12% angegeben. Edith Kroupa.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

Seite

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Potentiometrie (E. Schaefer. F. M. Schemjakin und W. A. Wolkowa. A. K. Babko. I. Martyntschenko und A. Schimko. B. B. Dey, S. Rengachari und M. V. Sitharaman. B. B. Dey und M. V. Sitharaman. J. Rzymkowski. I. M. Kolthoff. G. L. Maheshwari und J. B. Iha. B. Singh und I. Ilahi. B. Singh und S. Singh. B. Singh und A. Rehmann. B. Singh und I. I. Malik. S. Kilpi. B. B. Owen und Louise Foering. H. E. Bent und N. B. Keevil. Ch. K. Ingold und H. G. G. Mohrhenn. E. Cattelain und G. Couchet (mit 2 Abbildungen) 354

Mikrochemische Apparate (C. C. Winding und F. G. Rhodes. J. R. Bowman. F. Fabian. F. Hecht. A. J. Bailey. J. Mika. H. Minibeck. S. D. Lesesne und H. L. Lochte) (mit 3 Abbildungen) 360

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Edelmetalle (Fr. Hegemann und Fr. Rost. G. Claus, Fr. Hegemann und Fr. Rost. M. G. Raeder und O. S. Kyllingstad. K. Fuchs. L. Szebellédy und B. Viczián. L. Weisberg. J. B. Kushner. C. K. Deischer und W. M. McNabb. F. E. Beamish und M. Scott. F. E. Beamish und J. J. Russell) . 369

Mikrobestimmung von Alkalimetallen (G. Chen. O. G. Scheinziss. Je. I. Nikitina) 379

Mikrobestimmung von Erdalkalimetallen (G. H. Ellis. B. Kramer und J. Howland. M. Delaville und Marie Olive) . . . 380

Mikro-Halogenbestimmung (L. T. Hallett. A. Elek und R. A. Harte. J. F. Reith und C. P. van Dijk) (mit 1 Abbildung) . . 382

Redaktion geschlossen am 27. September 1941.

Der Redaktion sind ferner folgende Originalabhandlungen zugegangen:

Uhl, A., Nachprüfung der Methode von P. Lederle zur Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung von Magnesiumammoniumphosphat (eingel. 5. 9. 41).

Foschini, A. und **Talenti, M.,** Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd in einigen besonderen Flüssigkeiten (eingel. 8. 9. 41).

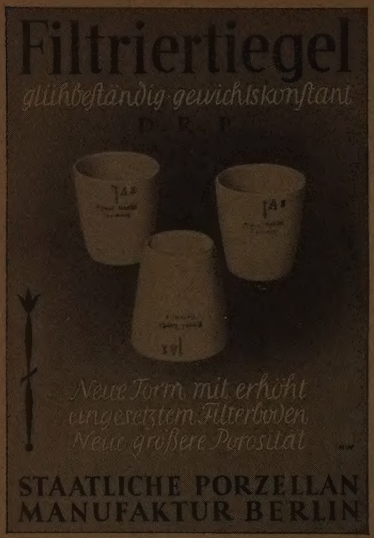
Bäckström, H. L. J., Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Acetonmengen (eingel. 15. 9. 41).

Stumpf, K. E., Zum mikrochemischen Nachweis von Beryllium mit Ammoniummolybdat (eingel. 15. 9. 41).

Ripan, Raluca, Maßanalytische Bestimmung von Blei-Ion als unlösliche Bleiverbindungen mit Diphenylcarbazon (eingel. 19. 9. 41).

Schulek, E. und **Szegö, F.,** Über die volumetrischen Lösungen. Die schnelle und bequeme Herstellung der 0,1 n-Salzsäure und 0,02 n-Schwefelsäure mit dem Faktor 1,000 im Laboratorium (eingel. 19. 9. 41).

Brintzinger, H. und **Hesse, B.,** Jodbestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler bzw. Wurzschmitt-Zimmermann (eingel. 27. 9. 41).



Bücher Chemie und Technik alt und neu Ankauf - Verkauf
Sonder-Kataloge gratis! **Hugo Blanck**
Chemische u. technische Buchhandlung
Berlin-Charlottenburg 2 Knesebeckstraße 94 Telefon 315833

Suche zu kaufen:
Ameisen- oder **essigsaure Tonerde,** pulv. oder flüssig, 4fach
Schwefelsaure Tonerde Alaun.
Off. u. B. S. 85677 an Ala, Breslau 1.

Zur Zeit ist
Anzeigen-Preisliste
Nr. 3 gültig

Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen

Von Dr. habil. **Albert Kochendörfer,**
Dozent für Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart,
Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Kaiser Wilhelm-Instituts für Metallforschung.

(Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band VII)

Mit 91 Abbildungen. XII, 312 Seiten. 1941. RM 27.—; geb. RM 28.50

SPRINGER-VERLAG · BERLIN

Membranfilter
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite für

Filtration . Elektrofiltration
Dialyse . Elektrodialyse
Osmose . Elektroosmose

Membran-Apparaturen
MEMBRANFILTER-GESELLSCHAFT, GÖTTINGEN

Verantwortlich f. d. Textteil: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden; f. d. Anzeigenteil: Albert Meyer, Berlin-Steglitz, Kühlebornweg 5. Pl. 3. Druck von Carl Ritter & Co., Wiesbaden. Verlag von J. F. Bergmann, München. Printed in Germany.